



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Chemische Technologie

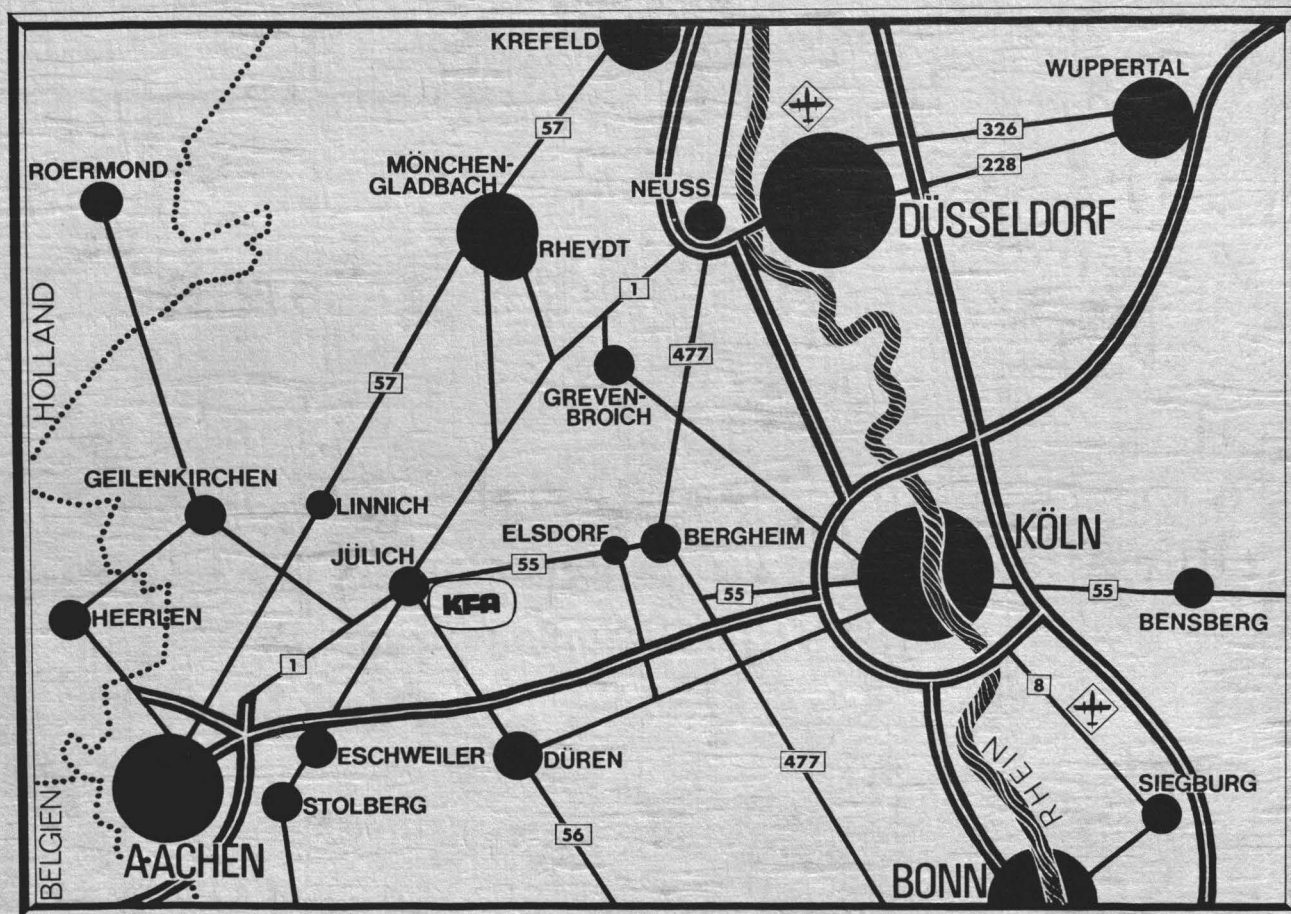
**Beitrag zur Refabrikation
von Th/U-Mischoxidkernen
mit einem naßchemischen Verfahren**

von

P. Naefe

Jül - 1229
August 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr.1229

Institut für Chemische Technologie Jül – 1229

Dok.: Thorium Oxide-Uranium Oxide Nuclear Fuel - Refabrication Method

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Beitrag zur Refabrikation
von Th/U-Mischoxidkernen
mit einem naßchemischen Verfahren**

von

P. Naefe

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	<u>Seite</u>
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Grundlagen des NUKEM-Fällungsverfahrens</u>	3
<u>3. Stand der Technik und Zielsetzung</u>	5
<u>4. Versuche zur Durchführung des Verfahrens</u>	8
4.1 Gießvorgang	8
4.1.1 Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles in gleich- mäßige Einzeltropfen	8
4.1.2 Anregung des Strahlzerfalls	11
4.2 Nasse Sektion des Verfahrens	13
4.2.1 Aufstauen der Gelkugeln	13
4.2.2 Waschschrift	14
4.3 Trocknung	15
4.4 Kalzination	17
4.4.1 Methode des Fabrikationsverfahrens	17
4.4.2 Grundlegende Betrachtungen zur PVA-Zersetzung	18
4.4.3 Untersuchungen an den Brennstoffkernen	20
4.4.4 Kalzination im Wirbelbett	24

	<u>Seite</u>
4.4.5 Wirbelschichttechnik	27
4.4.5.1 Modellversuche	28
4.4.5.2 Arbeitsrohr ohne Anströmboden	31
4.4.5.3 Schwebegeschwindigkeit	31
4.4.5.4 Auslegung eines Arbeitsrohres	32
4.4.5.5 Abschließende Betrachtung zur Kalzination im Wirbelbett	34
4.4.6 Alternative zur Wirbelschichtkalzination	34
4.5 Sinterung	36
4.6 Stoffwerte für die verfahrenstechnische Auslegung der Wärmebehandlung	39
<u>5. Einflußgrößen auf die Wärmebehandlung</u>	40
5.1 Vorneutralisation und Fällung	41
5.1.1 Ammoniakverbrauch bei der Vorneutralisation	45
5.1.2 Einfluß der Vorneutralisation auf die Rundheit	46
5.2 Einfluß des PVA-Gehaltes	47
5.3 Einfluß der Alterung	49
<u>6. Abfallmengen und ihre Verminderung</u>	52
6.1 NH_3 -Gasfallstrecke in der Gießsäule	52
6.2 Waschwasser und Isopropanol	59

	<u>Seite</u>
6.3 Wärmebehandlung	60
<u>7. Radioaktive Belastung der Gießlösung</u>	61
7.1 Dosisleistung und zu erwartende Strahlenschäden	62
7.2 Eigene Bestrahlungsversuche	68
7.3 Radiolyse des Wassers in der Gießlösung	70
<u>8. Zusammenfassung</u>	72
<u>9. Literaturverzeichnis</u>	75

1. EINLEITUNG

Der Energiegewinnungsprozeß mit Hilfe der Kernspaltung hat die Eigenart, daß der eingesetzte Brennstoff nicht vollständig im Reaktor abgebrannt werden kann. Die entstehenden Spaltprodukte sind starke Neutronenabsorber, die stetig die Effektivität der Kettenreaktion verschlechtern. Außerdem werden sogenannte Brutstoffe durch Neutroneneinfang zu Spalt- oder Brennstoffen konvertiert, die teilweise sofort wieder abgebrannt, aber auch unverbraucht im Brutstoff eingebettet bleiben. Nach einer gewissen Zeit muß deshalb das Brennelement aus dem Reaktor entfernt werden. Den erbrüteten und unverbrauchten Brennstoff und den unverändert gebliebenen Brutstoff kann man mit einem chemischen Wiederaufarbeitungsverfahren zurückgewinnen. Zu Brennelementen verarbeitet, kann der wiederaufgearbeitete Brenn- und Brutstoff dem Reaktor erneut zugeführt werden.

Im Institut für Chemische Technologie (ICT) der Kernforschungsanlage Jülich wird seit einigen Jahren intensiv an der Schließung des Brennstoffkreislaufes für den Hochtemperaturreaktor gearbeitet. Es entsteht zur Zeit eine halbtechnische Versuchsanlage, die mehrere Prozeßvarianten zur Wiederaufarbeitung von thoriumhaltigen Brennstoffkernen erproben soll [1]. Im darauffolgenden Schritt muß der wiedergewonnene Brenn- und Brutstoff zu kleinen beschichteten Kugeln, sog. Coated-Particles und weiter zu Brennelementen verarbeitet werden. Dieser Aufgabenbereich wird mit Refabrikation bezeichnet; Arbeiten zur Entwicklung geeigneter Verfahren laufen ebenfalls im ICT.

Die Verwendung bereits bekannter Technologien zur Herstellung von Brennelementen für Hochtemperaturreaktoren wird durch die bei wiederaufgearbeiteten Brenn- und Brutstoffen auftretende Radioaktivität stark beeinträchtigt. Wegen der durch Zerfall von U-232 und Th-228 vorhandenen α - und γ -Strahlung, kann eine Refabrikation nur unter Bedingungen durchgeführt werden, wie sie in der Heißzellentechnik üblich sind [2]. Das bedeutet, Eingriffsmöglichkeiten in den Ablauf eines Prozesses sind nur mit Hilfe von Manipulatoren oder Fernsteuerung denkbar. Ein

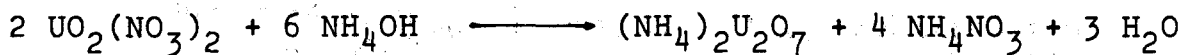
Verfahren zur Refabrikation der Brennelemente muß deshalb so einfach wie möglich sein, um Fehlerquellen gering zu halten. Der erste Schritt zur Brennelementherstellung ist die Erzeugung von sphärischen Kernen mit dem gewünschten Brut/Brennstoffverhältnis. Nach einem Konzept für die Refabrikation ist von der amerikanischen Firma GULF GENERAL ATOMICS (GGA) ein oxidischer Brennstoffkern mit einem Th/U-Verhältnis von 4 : 1 vorgeschlagen worden. Von den Verfahren, die zur Zeit als technisch ausgereift angesehen werden können, scheidet der vom OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY entwickelte Sol/Gel-Prozeß [3] wegen einer komplizierten Prozeßführung und zu großem technischen Aufwand im Vergleich zum Durchsatz aus.

Für die Untersuchungen zur Refabrikation bleiben damit zwei Verfahren, die bereits für die Herstellung von frischen Brennstoffkernen erprobt sind; beides sog. naßchemische Fällungsverfahren. Bei GGA ist dies ein abgewandelter SNAM-Prozeß [4], bei der Firma NUKEM in Hanau ein selbstentwickeltes Verfahren [5]. In dem von GGA verwendeten Prozeß kann aber bisher wegen Besonderheiten in der Vorbehandlung der Gießlösung ein Th/U-Verhältnis von 8 : 1 nicht unterschritten werden; von NUKEM wird hier min. 3,5 : 1 angegeben. Damit ist für Brennstoffkerne mit dem Mischoxidverhältnis von 4 : 1 das NUKEM-Verfahren vorläufig favorisiert.

Für die Verwendung eines naßchemischen Prozesses spricht, daß die Brenn- und Brutstoffe aus der Wiederaufarbeitung in einer sauren Lösung anfallen, die nur noch einer geeigneten Einstellung bedarf, um weiterverarbeitet werden zu können. Der Entwicklungsstand dieser Verfahren ist außerdem zur Zeit technisch am weitesten fortgeschritten.

2. GRUNDLAGEN DES NUKEM-FÄLLUNGSVERFAHRENS

Das hier untersuchte naßchemische Verfahren arbeitet mit einer wäßrigen Gießlösung, die außer Schwermetallen, Thorium und Uran im gewünschten Verhältnis, einen organischen Zusatz, hier Polyvinylalkohol, zur Viskositätssteigerung enthält. Das maximal mögliche Th/U-Verhältnis beträgt in diesem Fall 3,5 : 1. Die Gießlösung wird durch eine oder mehrere Düsen in einzelne Tropfen zerteilt, die in einer NH_3 -Gasfallstrecke vorhärten, bevor sie in wäßriger Ammoniaklösung aufgefangen werden. Der Ablauf der Fällungsreaktion der Schwermetallsalze Thorium- und Uranylнитrat mit Ammoniak läßt sich in den Gleichungen:

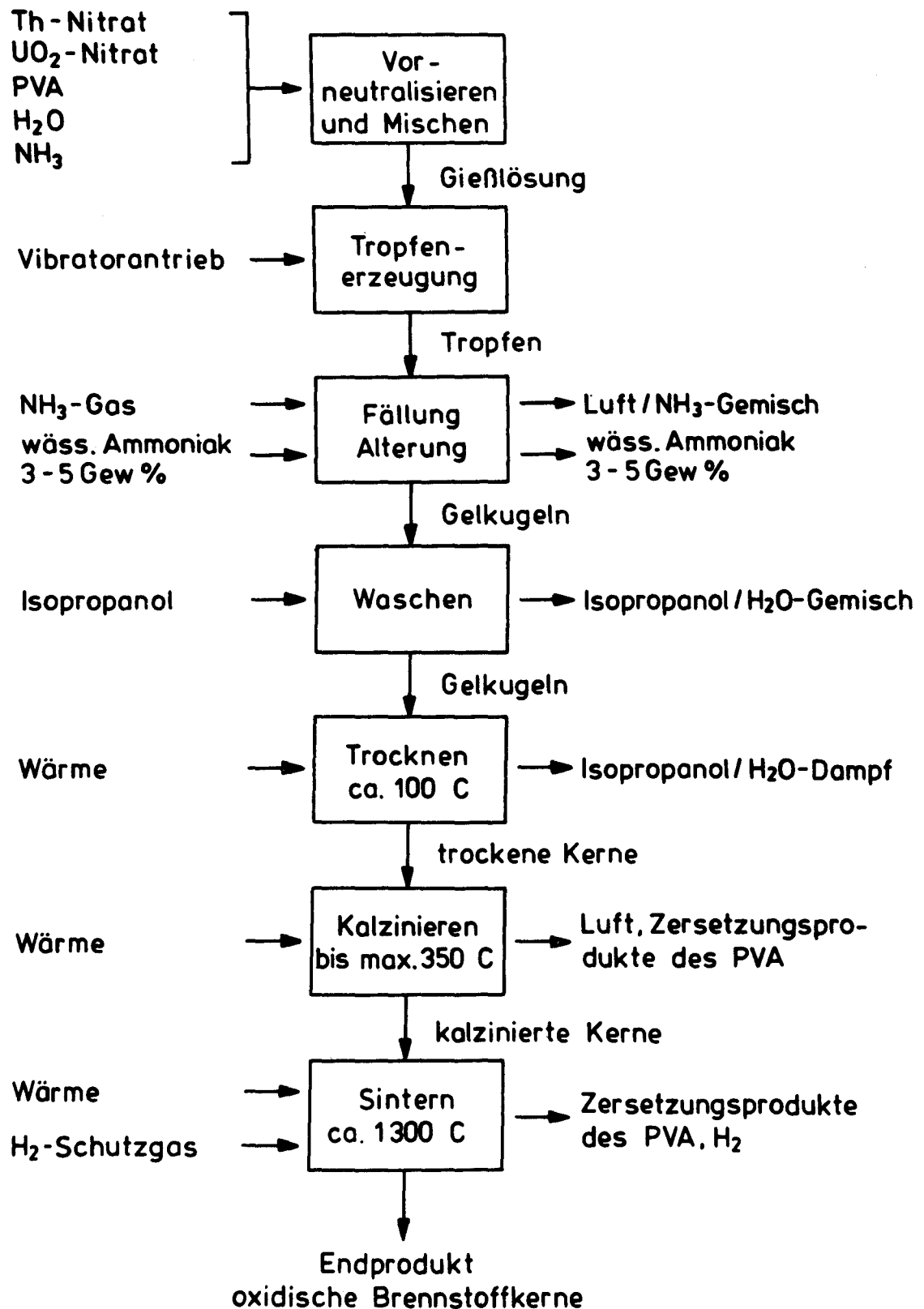


zusammenfassen. Nach der Fällung liegen die Tropfen als Gelkugeln vor, die nach Angabe der Firma NUKEM kurze Zeit in der wäßrigen Ammoniaklösung altern sollen.

Das bei der Fällungsreaktion entstandene Ammoniumnitrat wird mit Isopropanol ausgewaschen, und zwar so, daß in den Gelkugeln ein azeotropes Isopropanol/ H_2O -Gemisch (12,2 Gew.-% H_2O) zurückbleibt. Im darauffolgenden Trockenvorgang wird dieses Gemisch langsam verdampft ($\vartheta_s = 80,4 \text{ C}$). Die so getrockneten Kerne müssen jetzt einer Wärmebehandlung unterzogen werden, um den Polyvinylalkohol thermisch zu zersetzen und langsam aus den Kernen zu entfernen. Dieser Verfahrensschritt wird mit Kalzination bezeichnet. Nachdem der größte Teil des Polyvinylalkohols ausgetrieben ist, kann der Sinterschritt folgen, indem bei Temperaturen um 1300 C die endgültige Form der keramischen Mischoxidkerne erreicht wird.

Der prinzipielle Ablauf und einige wichtige Daten des NUKEM-Verfahrens sind in Abbildung 1 zusammengefaßt und übersichtlich dargestellt.

Abb.1 Fließbild des NUKEM-Fällungsverfahrens



3. STAND DER TECHNIK UND ZIELSETZUNG

Zur Spezifizierung des Verfahrens werden alle technischen Daten für eine Düse angegeben. Es ist zur Zeit in der praktischen Anwendung üblich, eine Kapazitätserweiterung durch Parallelschaltung von einzelnen Düsen zu Gießköpfen und mit mehreren Gießsäulen nebeneinander zu bewältigen.

Die Auslegungsdaten der Firma NUKEM lauten:

Gießlösung: 120 g Schwermetall (SM) pro Liter
 40 g Polyvinylalkohol (PVA) pro Liter
Durchsatz: 16 ml/min bzw. 120 g SM/h
Tropffrequenz: 100 Hz
Kerne: 410 μ m gesinterter Enddurchmesser
Gasfallstrecke: 1 m³/h NH₃ (für je 3 Düsen)

Der für das Verfahren erforderliche apparative Aufwand ist in einer Übersicht zusammengefaßt (Abbildung 2).

Diese Auslegung der Firma NUKEM sieht einen Tagesdurchsatz von 15 Liter Gießlösung vor, der mit 3 Düsen in 5 Stunden verarbeitet werden kann; das entspricht 1,8 kg Schwermetall. Die Verfahrenssteuerung erfordert direkten Zugriff zu allen Anlageteilen, wie es bei der Fabrikation von Brennstoffkernen üblich ist. Es muß diskontinuierlich gearbeitet werden. Die Gesamtdauer einer Charge, vom Gießen bis zu den gesinterten Kernen, beträgt ca. 34 Stunden.

Eine Ansicht der für die Fabrikation ausgelegten Anlage (Abbildung 3) zeigt die Größenverhältnisse am Aufstellungsort. Ohne die Öfen für Kalzination und Sinterung ist die Anlage ca. 11 m lang; die mindest erforderliche Raumhöhe beträgt wegen der beiden Filtersäulen im Mittelteil 4,5 m.

In der Einleitung wurde erwähnt, daß eine Anlage für die Refabrikation in einer heißen Zelle aufgebaut werden muß. Es ist also anzustreben, das Verfahren so auszulegen, daß eine möglichst kompakte Bauweise möglich wird. Diese Forderung kann am besten durch eine kontinuierlich arbeitende Anlage erfüllt

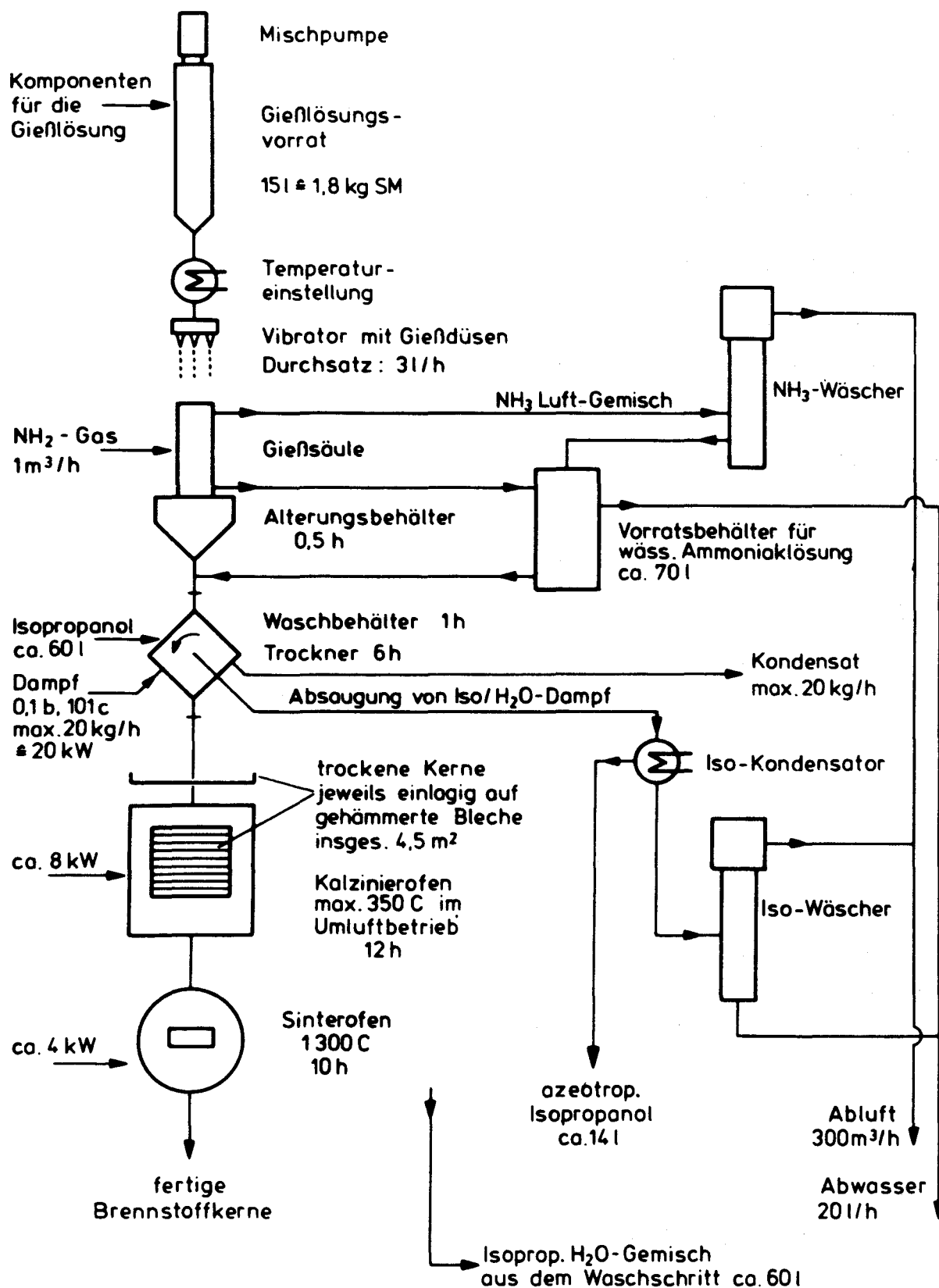


Abb.2 Apparatefließbild für eine Kerngießanlage nach dem NUKEM - Verfahren

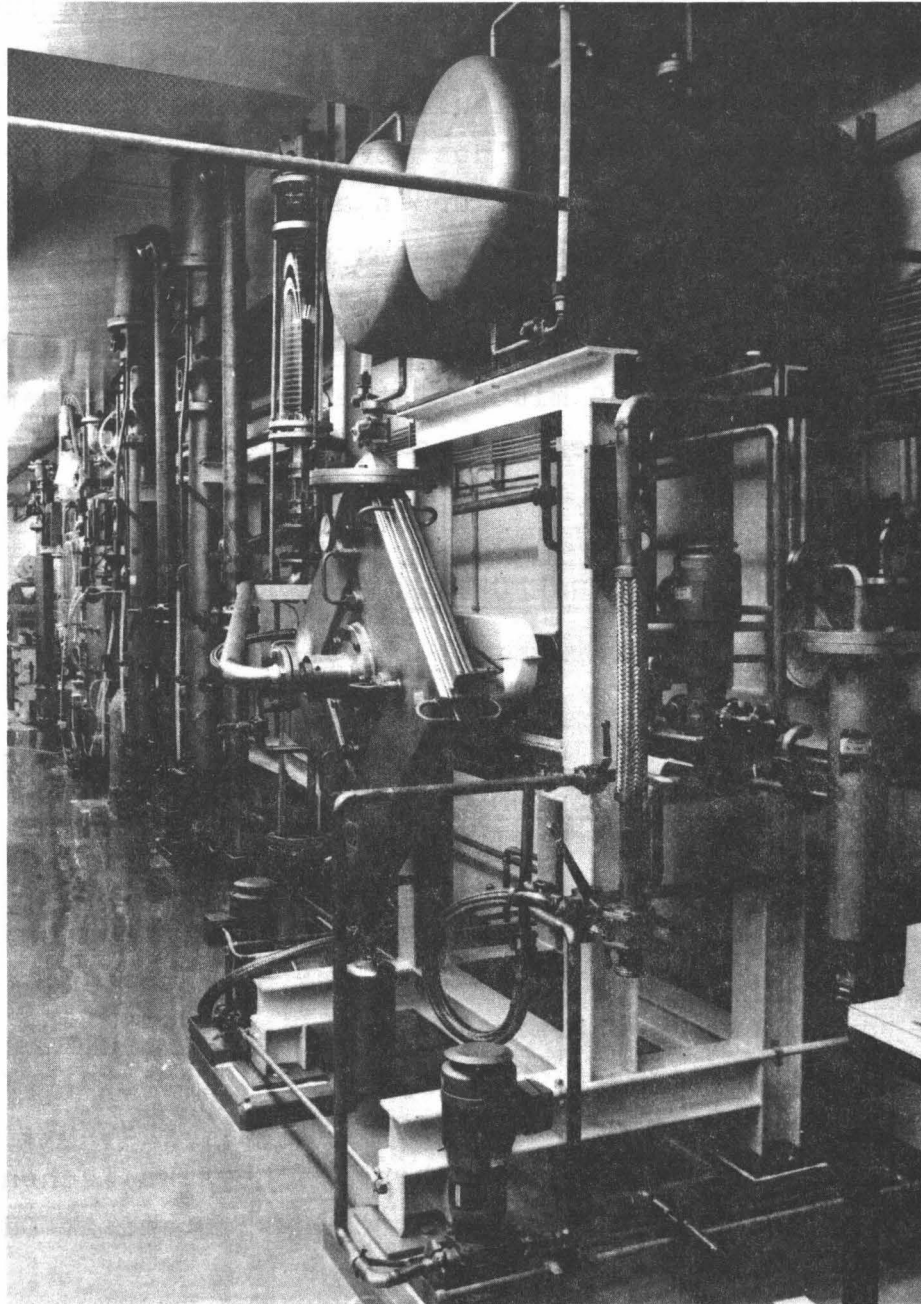


Abb. 3: Anlage zur Herstellung von Brennstoffkernen

werden. Andererseits ist der Raumbedarf einer kerntechnischen Einrichtung fast ausschließlich durch Kritikalitätsgesichtspunkte bestimmt. Die hierdurch bedingten Abmessungen führen bei einer Kapazitätserweiterung zu Parallelschaltung gleichartiger Anlagenteile und damit zwangsläufig zu größerem Raumbedarf. Es gilt nun, alle Einzelbereiche des vorgegebenen NUKEM-Verfahrens zur Herstellung von Brennstoffkernen auf ihre Möglichkeit zur Verbesserung und Vereinfachung hin zu untersuchen. Insbesondere muß die Forderung nach Fernbedienbarkeit, Automatisierung und kontinuierlichem Prozeßablauf geprüft und möglichst erfüllt werden. Der Durchsatz muß mit der Anlagengröße optimiert werden und die Abfallmengen sollen möglichst klein sein.

4. VERSUCHE ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

4.1 Gießvorgang

4.1.1 Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles in gleichmäßige Einzeltropfen

Ein grundsätzliches Problem bei allen naßchemischen Verfahren zur Herstellung von Brennstoffkernen ist die Erzeugung gleichmäßiger Einzeltropfen aus der Gießlösung oder dem Sol. Generell kann man voraussetzen, daß ein Flüssigkeitsstrahl, der aus einer Düse austritt, durch Oberflächen- und Zähigkeitskräfte zum Zerfall angeregt wird. OHNESORGE [6] hat versucht, einen systematischen Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit und dem Strömungszustand am Düsenaustritt zu formulieren.

Die Funktion der beiden Kennzahlen $Z = f(\text{Re})$ mit:

$$Z = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot d}}$$

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

$$v = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi d^2}$$

- η : dynamische Zähigkeit (50 cP)
 σ : Oberflächenspannung (60 dyn/cm)
 ρ : Dichte (1,2 g/cm³)
 d : Düsenaustrittsdurchmesser (0,5 - 0,9 mm)
 v : Strahlaustrittsgeschwindigkeit
(1,03 - 1,68 m/s)
 \dot{V} : Durchsatz (16 - 64 ml/min)

wird in drei Bereiche unterteilt

- I. Auflösung des zylindrischen Strahls durch Vermittlung achsensymmetrischer Oberflächenschwingungen
- II. Auflösung durch schraubensymmetrische Schwingungen
- III. Zerstäubung

Ein natürlicher Zerfall des Strahls in Einzeltropfen unterschiedlicher Größe ergibt sich in Gebiet I. In Gebiet II. wird der Strahl in unterschiedlich große Stücke zerschlagen, in Gebiet III. in einem Kegel zerstäubt. Für die gegebenen Stoffwerte der Gießlösung erhält man für Gebiet I

$$\begin{aligned} Z &\approx 0,2 \\ Re &< 200 \end{aligned}$$

Damit ist aber nur ein Bereich abgegrenzt, in der Funktion $Z = f(Re)$ sind noch zwei in gewissen Grenzen unabhängige Variable, nämlich d und v , enthalten.

Eine gleichmäßige Aufteilung des Strahls in Einzeltropfen kann man erzielen, wenn der natürliche Zerfall durch eine aufgeprägte Schwingung unterstützt wird. Als optimale Bedingungen werden relativ einfache Beziehungen angegeben [7], die die Anregung betreffen:

$$\lambda_{\text{opt}} = \pi \cdot d \sqrt{2+6 K_1}$$

$$f_{\text{opt}} = \frac{v}{\lambda_{\text{opt}}}$$

λ_{opt} : optimale Wellenlänge

$K_1 \hat{=} Z$

f_{opt} : optimale Frequenz

Aber auch hier bleiben die beiden unabhängigen Variablen d und v , wie bei der zuerst erwähnten Beziehung von Zähigkeitszahl und Reynoldszahl, bestehen. Man ist also auf Versuche zur Bestimmung der günstigsten Arbeitsbedingungen angewiesen.

Zur Einhaltung eines bestimmten Enddurchmessers der Brennstoffkerne - in der Spezifikation der Firma NUKEM wird er mit 0,410 mm angegeben - muß bei den im Verfahren gegebenen Verhältnissen ein Tropfendurchmesser von 1,72 mm eingehalten werden.

Will man den Durchsatz pro Düse steigern, muß die Tropffrequenz proportional vergrößert werden und der Düsendurchmesser so gewählt werden, daß die Strömungsverhältnisse den in der Funktion $Z = f(\text{Re})$ unter I. gegebenen Bereich nicht überschreiten.

Unter Benutzung der beiden für λ_{opt} und f_{opt} gegebenen Gleichungen, Versuchswerten und den Auslegungsdaten der Firma NUKEM konnten die in Tabelle 1 aufgeführten Werte ermittelt werden:

Düsen Ø mm	\dot{V} ml/min	v cm/s	Z	Re	λ_{opt} cm	f_{opt} Hz	f_{tats} Hz
0,565	16	106	0,248	14,4	0,331	320	100
0,780	32	112	0,211	20,9	0,415	269	200
0,800	49	163	0,209	31,2	0,453	359	400
0,900	64	168	0,196	36,2	0,503	333	400

Tab. 1: Versuchswerte zur Tropfenerzeugung

Außer bei den Auslegungswerten in der ersten Zeile konnte eine relativ gute Annäherung an die theoretischen Werte erreicht werden.

Es ist also gelungen, die Tropffrequenz und damit zwangsläufig den Durchsatz auf den vierfachen Wert zu steigern (480 g SM/h und Düse). Noch höhere Durchsätze sind denkbar, konnten aber mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht erreicht werden. Der sog. Kraftvektor des Vibrators muß für ein vorgegebenes Düsengewicht entsprechend angepaßt sein. Der eingesetzte Vibrator entwickelte aber nur bis ca. 500 Hz eine genügend große Kraft.

4.1.2 Anregung des Strahlzerfalls

Der ursprünglich von der Firma NUKEM vorgegebene Vibrator arbeitete nach dem Prinzip der horizontal bewegten Düse (Abbildung 4).

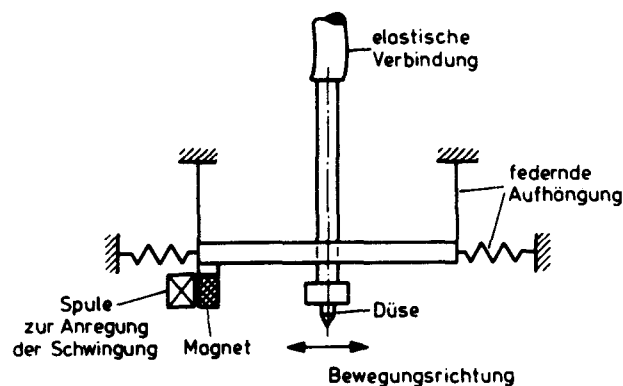


Abb. 4: Funktionsprinzip eines horizontal arbeitenden Vibrators

Hier bietet sich die Möglichkeit an, bei jeder Bewegungsumkehr jeweils einen Tropfenabriß zu erzielen. Man könnte also bei einer Anregungsfrequenz von 50 Hz 100 Tropfen je Sekunde erzeugen.

Diese Absicht erwies sich aber als nicht realisierbar. Konstruktiv bedingte, unvermeidbare Unsymmetrien in der Kraft- und Massenverteilung führten zu ungleicher Tropfengröße. Gleich-

mäßige Tropfen konnten nur erzeugt werden, wenn der Durchsatz so abgestimmt wurde, daß bei jeder vollen Schwingung ein Abriß erfolgte.

Da der theoretische Vorteil einer waagrecht vibrierenden Düse nicht genutzt werden konnte, wurde das Prinzip der vertikal bewegten Düse angewendet (Abbildung 5). Versuche mit diesem System zeigten, daß die Tropfenerzeugung wesentlich gleichmäßiger erfolgte als bei dem vorher verwendeten Vibrator.

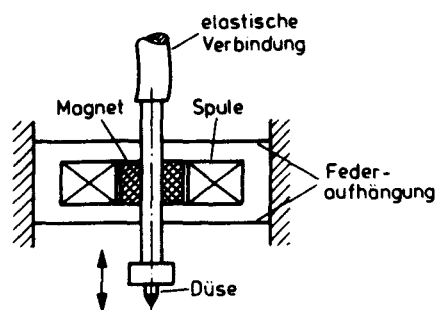


Abb. 5: vertikal arbeitender Vibrator

Eine weitere Möglichkeit zur Anregung des Strahlzerfalls zeigt Abbildung 6. Hier wird bei feststehender Düse der Zuführungsschlauch gequetscht.

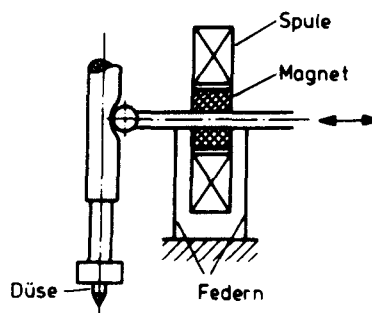


Abb. 6: Anregung des Strahlzerfalls durch Schlauchquetschen

Mit den beiden zuletzt genannten Systemen konnte die Tropffrequenz auf die bereits erwähnte Größe von 400 Hz gesteigert werden. Bei einer Parallelschaltung mehrerer Düsen, die von einem Schwinger angesteuert werden sollen, haben beide Systeme charakteristische Eigenarten.

- Bei bewegten Düsen werden die erregten Massen größer, damit wachsen die Kräfte, die der Vibrator zur Richtungsumkehr aufbringen muß. Das erforderliche Magnet-system nimmt an Umfang und Gewicht zu.
- Bei stehenden Düsen wird nur der Stempel zur Schlauchquetschung verbreitert und alle Zuführungsschläuche parallel angeregt. Es ist aber fraglich, ob ohne zusätzliche Hilfsmaßnahmen die Symmetrie der Bewegung erhalten bleibt und alle Düsen gleichmäßig angesteuert werden können.

4.2 Nasse Sektion des Verfahrens

4.2.1 Aufstauen der Gelkugeln

Die an den Düsen erzeugten Tropfen werden beim Durchfallen der NH_3 -Gasstrecke vorgehärtet, damit sie den Übergang in die wäßrige Ammoniaklösung überstehen. Hier läuft die Fällungsreaktion nach der Reaktionsgleichung (s. Kapitel 2.) dann vollständig ab. Nach Angaben der Firma NUKEM sollen die frischen Gelkugeln ca. 0,5 h altern, bevor sie zum Waschen und Trocknen weitertransportiert werden. Im Aufstaubebehälter verhindert ein dauernder, leichter Gegenstrom der wäßrigen Ammoniaklösung ein Zusammenbacken der frischen Gelkugeln.

Es wurden Versuche durchgeführt, den Einfluß der Alterungszeit bei Raumtemperatur in der wäßrigen Ammoniaklösung der Gießsäule zu ermitteln. Selbst nach 24 h konnte kein Unterschied zu ungealterten Gelkugeln im Verhalten bei der Wärmebehandlung festgestellt werden. Auf den Einfluß einer Alterung in nitratfreier Ammoniaklösung bei erhöhter Temperatur wird später noch eingegangen. Man kann also, ohne einen negativen Einfluß auf das

Verfahren zu nehmen, die frischen Gelkugeln kontinuierlich aus der Gießsäule abziehen und unmittelbar dem Waschschrift zuführen. Sie bleiben dabei locker und ein Aufstaubebehälter erübrigt sich.

Der NH_3 -Verbrauch durch die Fällung und die anfallende Ammoniumnitratmenge richten sich nach dem Gesamtdurchsatz der Anlage. Maßnahmen zur Auffrischung der wäßrigen Ammoniaklösung sind aber leicht zu ergreifen, sie werden in dem Kapitel über Abfallmengen näher erläutert.

4.2.2 Waschschrift

Das durch die Fällungsreaktion in den Gelkugeln entstandene Ammoniumnitrat wird zum Teil schon in der wäßrigen Ammoniaklösung der Gießsäule ausgewaschen, der Rest wird mit Isopropanol entfernt. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, ein azeotropes Isopropanol/ H_2O -Gemisch in den Gelkugeln zu erzeugen (12,2 Gew.-% H_2O , $\rho_{20} = 0,813 \text{ g/cm}^3$). Die Kontrolle der Waschschrift kann durch Wasserbestimmung oder durch eine Dichtemessung erfolgen. Bei den in Chargen durchgeführten Waschversuchen wurde in 4 Waschschriften, bei denen jeweils ein der verbrauchten Gießlösung entsprechendes Volumen eingesetzt wurde, das azeotrope Gemisch erreicht. Will man den Waschschrift kontinuierlich an den Gießvorgang anschließen, so sind zwei Gesichtspunkte zu beachten.

- Die Übergabe der mechanisch sehr empfindlichen Gelkugeln von der wäßrigen Ammoniaklösung aus der Gießsäule in das Isopropanol muß sehr schonend erfolgen. So ist zum Beispiel das Arbeitsprinzip eines Trommelfilters gut geeignet, diese Aufgabe zu bewältigen. Um eine, wenn auch geringe, Vermischung der wäßrigen mit der organischen Phase zu verhindern, muß an der Aufgabeseite dauernd abgesaugt werden. Die Abgabeseite darf nicht in das Isopropanol eintauchen, die Gelkugeln können aber mit Druckluft abgestoßen werden und eine kurze Strecke in das Isopropanol fallen.

- Die für eine kontinuierliche Wäsche notwendige Aufenthaltsdauer im Isopropanol hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die Gelkugeln von der Waschflüssigkeit durchdrungen werden. Bei diskontinuierlichen Waschversuchen stellte sich das Mischungsgleichgewicht nach jeweils einer Minute ein. Als grobe Abschätzung müßte man also für eine Waschkolonne 4 Minuten Aufenthaltsdauer vorsehen. Günstig für die kontinuierliche Wäsche im Gegenstrom wirkt sich aus, daß alle Körper einzeln umströmt werden und, daß der Konzentrationsgradient $\text{H}_2\text{O}/\text{Isopropanol}$ an der Kugeloberfläche nicht wie bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise ständig kleiner wird.

Bis zu diesem Punkt des Verfahrens läßt sich eine kontinuierliche Arbeitsweise, die aus den eingangs erwähnten Gesichtspunkten erstrebenswert wäre, mit relativ geringem technischem Aufwand und ohne negative Konsequenzen realisieren.

4.3 Trocknung

Das azeotrope Isopropanol/ H_2O -Gemisch in den Gelkugeln siedet bei 80,4 C. Als Trocknungsapparat ist ein Doppelwandbehälter vorgesehen, der durch kondensierenden Sattdampf beheizt wird. So wird gewährleistet, daß die Temperatur an keiner Stelle der Wand 100 C überschreitet.

Der Isopropanol/Wasserdampf wird während des gesamten Trockenschrittes, der ca. 6 Stunden dauert, abgesaugt und in einem Kondensator niedergeschlagen. Die Gelkugeln schrumpfen in der Trocknung auf ungefähr die Hälfte ihres ursprünglichen Durchmessers. Dieses Maß hängt vom Restwassergehalt, der nach dem Waschen verblieben ist, ab.

Die geringe Schrumpfung der mit Isopropanol gewaschenen Gelkugeln läßt den Schluß zu, daß die trockenen Kerne weniger dicht sind als diejenigen, die mit Wasser nitratfrei gewaschen wurden. Das ist ein wesentlicher Gesichtspunkt für die weitere Wärmebehandlung. Ab ca. 130 C wird das an Thoriumhydroxid (Oxidaquat) gebundene H_2O abgespalten [8], bei Beginn der Zer-

setzung des Polyvinylalkohols wird ebenfalls H_2O abgespalten. Dieses Wasser muß aus den Kernen entfernt werden, was in einer porösen Struktur leichter erfolgen kann als in einer dichten.

Restwassergehalt	Durchmesser trockener Kerne bezogen auf den feuchten Zustand
12 % (azeotrop)	0,500
20 %	0,500
100 % (nur H_2O gewaschen)	0,447

Tab. 2: Vergleich zwischen trockenen Kernen, die mit unterschiedlichem Restwassergehalt gewaschen wurden

Versuche in einem Mikroskopheiztisch zeigten, daß in der Tat H_2O -gewaschene Kerne schon bei ca. 200 C zerplatzen, während Iso-gewaschene bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit bis ca. 450 C unversehrt bleiben. Bei höheren Temperaturen auftretende Schäden sind auf eine zu rasche PVA-Zersetzung zurückzuführen, deren nähere Zusammenhänge im folgenden Kapitel erläutert werden.

Im Bestreben, auch den Trockenschritt kontinuierlich durchzuführen, sind Versuche angestellt worden, dünne Schichten von Gelkugeln (2 - 4 Lagen) mit Heißluft rasch zu trocknen. Damit sollten Verhältnisse simuliert werden, wie sie beispielsweise auf einem Trockenband erreicht werden können. Die Trockenzeit bei diesen Versuchen betrug ca. 15 Minuten, die Lufttemperatur 140 C. Die Kerne erleiden bei dieser Trocknung keinen Schaden, es treten aber in der nachfolgenden Kalzination Schwierigkeiten auf. Schnell getrocknete Kerne überstehen die PVA-Zersetzung mit dem von NUKEM vorgeschlagenen Temperaturprogramm nur zu einem ganz geringen Teil. Wie dieses Problem lösbar ist, soll noch erläutert werden. An dieser Stelle läßt sich nur soviel sagen, daß eine kontinuierliche Arbeitsweise nicht mehr

interessant ist, wenn die für die Trocknung notwendige Haltezeit von ca. 6 h im Prozeßablauf nicht abgekürzt werden kann. Die getrockneten Kerne sind so fest, daß sie, ohne Schaden zu nehmen, pneumatisch oder durch Umschütten transportabel sind. Sie sind aber elektrostatisch aufgeladen, so daß sie an vertikalen Glas- oder Kunststoffwänden in einer Schicht hängen bleiben.

4.4 Kalzination

4.4.1 Methode des Fabrikationsverfahrens

Nach der Trocknung der Kerne erfolgt die eigentliche Wärmebehandlung, bis zur vollständigen Umwandlung zu keramischen Mischoxidkugeln. Nach einer bei der Fabrikation bewährten Arbeitsweise müssen die Kerne, einlagig ausgebreitet in einem Umlufttrockenschrank, langsam bis auf ca. 350 C erwärmt werden. In die Bleche sind Mulden gehämmert, um eine gleichmäßige Verteilung der Schüttung zu erleichtern. Der vertikale Abstand der einzelnen Lagen beträgt ca. 50 mm. Ein von der Firma NUKEM empfohlenes Programm für den Temperatur/Zeit-Verlauf ist in Abbildung 7 wiedergegeben.

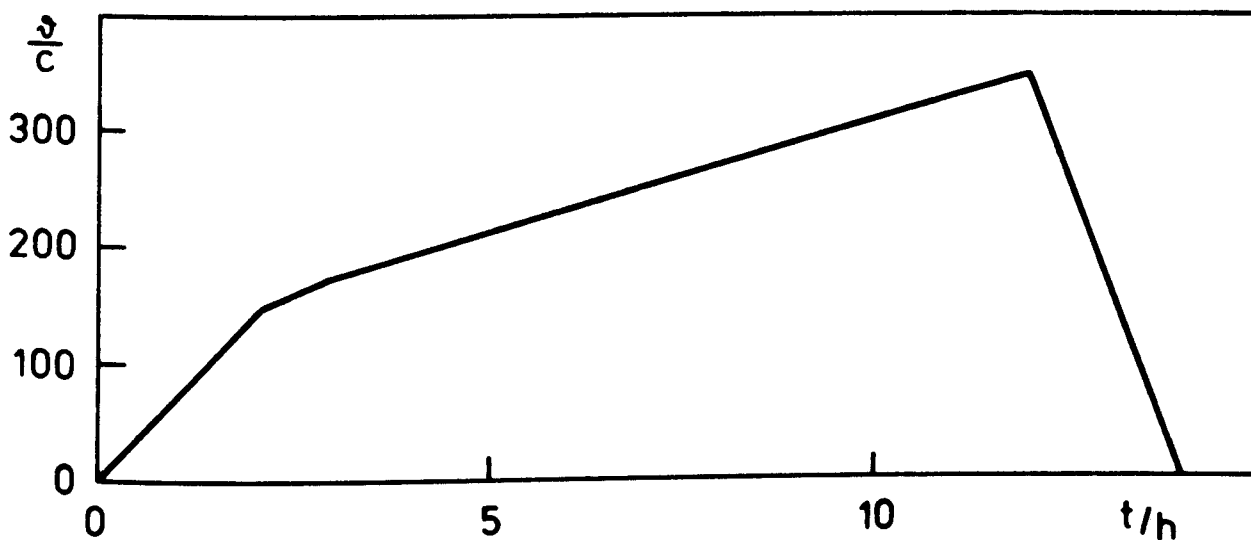


Abb. 7: Temperatur/Zeit-Programm zur PVA-Zersetzung

Bei dieser Arbeitsmethode wird der Raumbedarf für die Kalzination im Verhältnis zu den anderen Arbeitsschritten sehr groß. Die Flächenkapazität beträgt bei einlagiger Ausbreitung der Kerne nur ca. 0,4 kg Schwermetall pro Quadratmeter. Mit den erwähnten Abständen der einzelnen Lagen muß ein Kalzinierofen für 1,8 kg SM der hier betrachteten Anlagenkapazität ca. 4,5 m² Blech aufnehmen und hätte einen Raumbedarf von ca. 2 m³.

Die beschriebene Arbeitsweise ist nur mit großem Aufwand für eine Fernbedienung umzubauen. Es müßte eine Vorrichtung zur Handhabung der Bleche vorgesehen werden, die mindestens noch einmal den gleichen Raumbedarf hätte wie der Trockenschrank. Außerdem ist bei dem beobachteten elastischen Verhalten der trockenen Kerne ein Verlust bei dem Beschicken der Bleche unvermeidbar. Das kann zu unerwünschten Ansammlungen von Kernbrennstoff an schwer zugänglichen Stellen des Ofens oder der heißen Zelle führen.

Versuche, die Ofenkapazität besser zu nutzen und in dickeren Schichten zu kalzinieren, schlugen fehl. Sobald in den Schüttungen mehr als 3 - 4 Lagen übereinander liegen, werden fast alle Kerne zerstört. Will man die Wärmebehandlung an die Refabrikationsbedingungen anpassen, so müssen grundsätzlich neue Arbeitsweisen entwickelt werden. Dazu ist es erforderlich, das Verhalten der Kerne im Temperaturbereich zwischen 100 C und 350 C genauer zu untersuchen.

4.4.2 Grundlegende Betrachtungen zur PVA-Zersetzung

Die große Zeitspanne von ca. 14 Stunden und der langsame Temperaturanstieg, die für die Kalzination vorgesehen sind (Abbildung 7) deuten auf ein grundsätzliches Problem des Verfahrens hin. Die in den Brennstoffkernen enthaltenen PVA-Moleküle müssen langsam zerstört und die Zersetzungsprodukte ausgetrieben werden. Geschieht die Zersetzung zu schnell, d. h. entstehen die Zersetzungsprodukte rascher als sie durch die Struktur der Kerne an deren Oberfläche gelangen können, so übersteigt der Innendruck die Festigkeitsgrenze und die Kerne werden zerstört.

Über die Art der Zersetzungsprodukte in den entsprechenden Temperaturbereichen haben die Autoren TSUCHIYA und SUMI [9] genaue Untersuchungen angestellt. Bis zu 240 C wurde unter Vakuum als überwiegendes Pyrolyseprodukt H_2O (33 Gew.-%) festgestellt. Außerdem gelang mit Hilfe der Gaschromatografie der Nachweis von organischen Verbindungen mit einem Gewichtsanteil von ca. 8 Gew.-%, bezogen auf das Anfangsgewicht. Bei weiteren Untersuchungen bis 450 C, ebenfalls unter Vakuum, wurde ein weiterer Gewichtsverlust von ca. 28 Gew.-% nachgewiesen, der diesmal fast ausschließlich von organischen Pyrolyseprodukten herrührt.

Untersuchungen von KAESCHE-KRISCHER und HEINRICH [10] auf einer evakuierten Thermowaage lieferten vergleichbare Ergebnisse. Abbildung 8 zeigt die PVA-Zersetzung und die Zuordnung der Zersetzungsprodukte bei einem Temperaturanstieg von 1 C/min. Die Wasserabspaltung im Bereich bis 250 C wird hier durch die Abtrennung von H-Atomen und OH-Gruppen und deren Zusammenschluß zu H_2O erklärt.

In einer zweiten Arbeit derselben Autoren [11] wird auf die Entzündung von PVA während der Zersetzung durch die exotherm verlaufende Anlagerung von Sauerstoff hingewiesen. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse ist in einer dritten Arbeit von KAESCHE-KRISCHER [12] die Sauerstoffanlagerung und der Reaktionsverlauf untersucht worden. Abbildung 9 zeigt die DTA-Kurven bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Eine quantitative Aussage für die Bindungsenergie ist mit

$$\Delta H = \text{min } 33 \text{ kcal, max } 49 \text{ kcal}$$

angegeben. Da aber keine genaue Kenntnis über die Reaktionshäufigkeit je PVA-Molekül besteht, läßt sich die insgesamt freiwerdende Wärmemenge nicht rechnerisch vorausbestimmen.

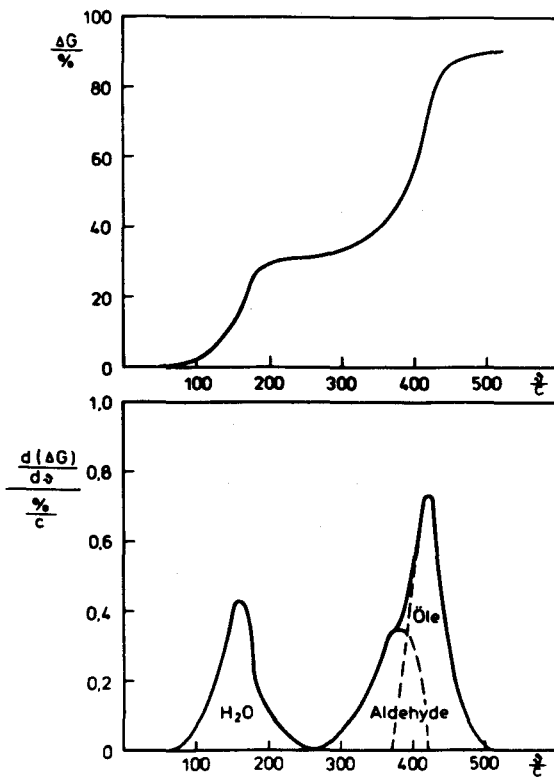


Abb. 8:

Gewichtsabnahmekurve für
PVA unter Vakuum

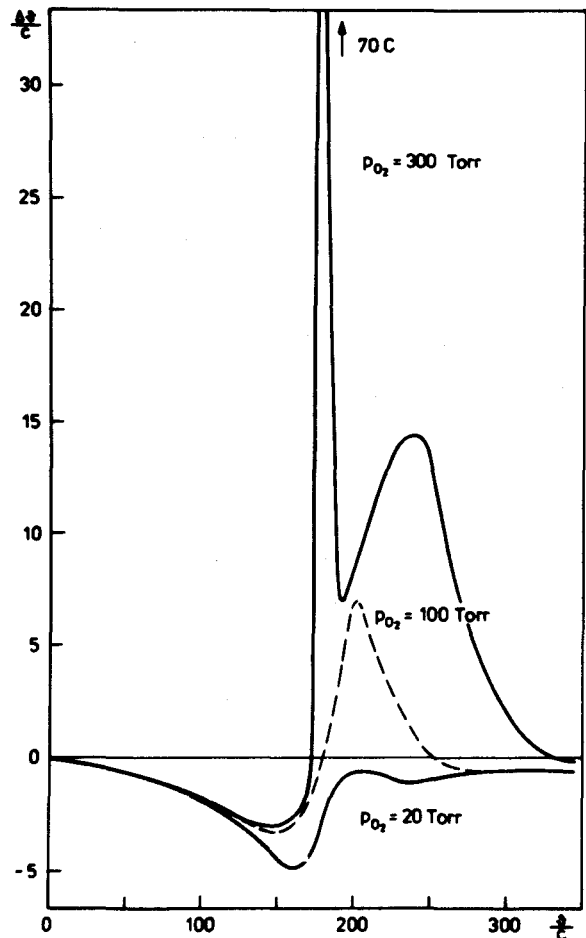


Abb. 9:

DTA-Kurve, reines PVA bei
versch. O_2 Partialdruck

4.4.3 Untersuchungen an den Brennstoffkernen

Zur Untersuchung des Verhaltens von PVA-haltigen Th- und Th/U-Kernen bei der Wärmebehandlung sind eigene Versuche mit der Thermogravimetrie (TG) und der Differential-Thermoanalyse (DTA) angestellt worden. Es handelte sich um Kerne mit folgender Schwermetallzusammensetzung:

1. reines Thorium
2. Th/U = 9 : 1
3. Th/U = 4 : 1

Die thermischen Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage Typ 419 der Firma NETZSCH Gerätebau, Selb/Bayern durchgeführt. Der Temperaturanstieg betrug bei beiden Untersuchungsmethoden 5 C/min. Bei der TG wurden Probenmengen von ca. 0,6 g in einem Quarztiegel, bei der DTA ca. 0,1 g in einem Al_2O_3 -Tiegel eingesetzt. Alle Versuche fanden unter Sauerstoffzufuhr durch die Umgebungsluft statt. Die TG- und DTA-Diagramme sind in den Abbildungen 10 - 13 dargestellt.

Deutliche Unterschiede in den Ergebnissen der Untersuchungen ergaben sich zwischen Kernen mit reinem Thorium und solchen mit Urananteil. Zwischen den Mischoxiden Th/U = 9 : 1 und Th/U = 4 : 1 ergab sich für die Wärmebehandlung kein Unterschied, der für den Anwendungsfall interessant wäre.

Charakteristisch bei allen Diagrammen ist ein ausgezeichnete Punkt im Kurvenverlauf bei 160 C. Im TG-Verlauf ist hier ein starker Gewichtsverlust verzeichnet, der besonders in der differenzierten Kurve deutlich hervortritt. Die DTA zeigt an dieser Stelle eine heftige exotherme Reaktion an. Diese charakteristische Temperatur deckt sich mit der bei KAESCHE-KRISCHER für einen Sauerstoffpartialdruck von ca. 300 Torr ermittelten. Der weitere Verlauf der aufgenommenen Kurven ist mit der Zersetzung von reinem PVA nicht in Übereinstimmung zu bringen. Hier überdecken die Einflüsse des Wasserverlustes, der Schwermetallanteile und der Verteilung des PVA in den Kernen offenbar den Verlauf, den die reine Substanz zeigt.

Bei dem Th/U-Verhältnis von 4 : 1 kommt der Endpunkt der Gewichtsabnahme in die Nähe des Verlaufes bei reinem PVA. Mit wachsendem Thoriumanteil weicht dieser Endpunkt zu höheren Temperaturen hin ab.

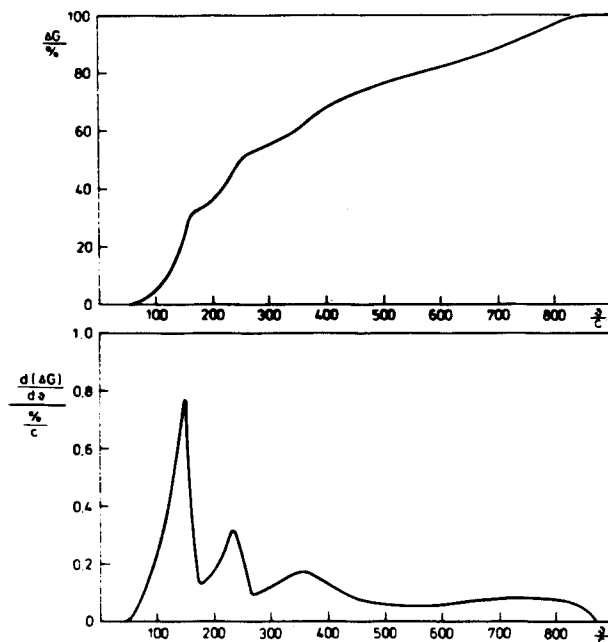


Abb. 10: Gewichtsabnahmekurve für Kerne mit 100 % Th

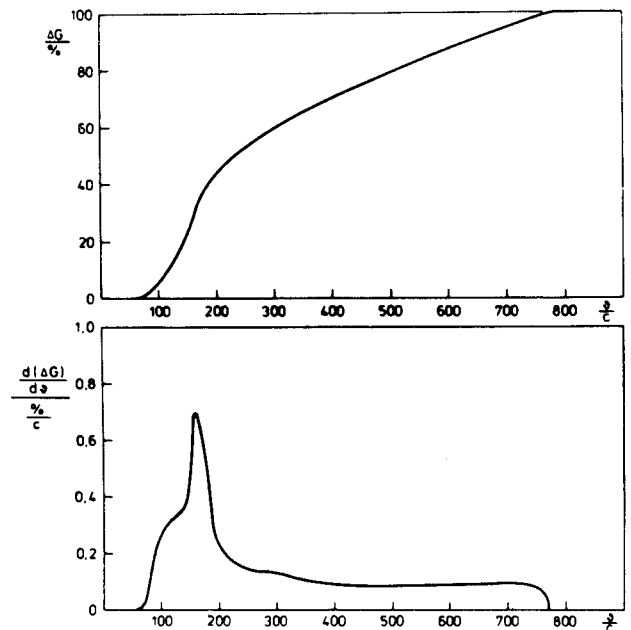


Abb. 11: Gewichtsabnahme für Kerne mit Th:U = 9:1

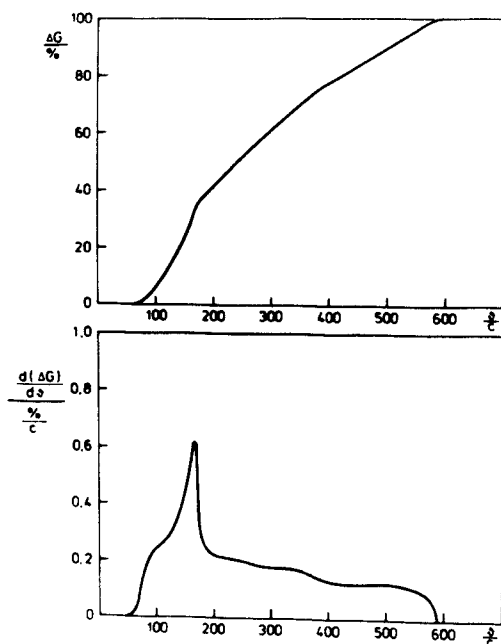


Abb. 12: Gewichtsabnahmekurve für Kerne mit Th:U = 4:1

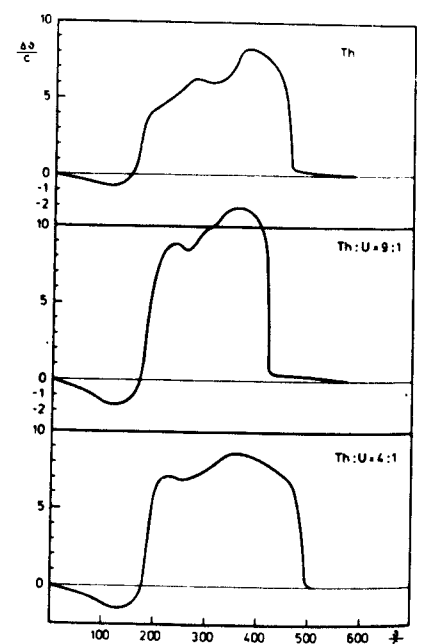


Abb. 13: DTA-Kurven für Kerne versch. Zusammensetzung

Eine Zuordnung der freiwerdenden Wärmemenge zu einzelnen Abschnitten im Temperaturanstieg läßt sich auch aus den hier vorliegenden TG- und DTA-Diagrammen nicht ermitteln. Die über den gesamten Temperaturbereich freigesetzte Wärmemenge wurde in einer gesonderten Messung zu

$$H_o = 570 \text{ kcal/kg}$$

bestimmt.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen lassen sich die wesentlichen Erkenntnisse für eine Wärmebehandlung der PVA-haltigen Kerne folgendermaßen zusammenfassen:

- Im Bereich rascher Gewichtsabnahme muß die Temperatur entsprechend langsam steigen. Die zu schnelle Erzeugung von Zersetzungsprodukten steigert sonst den Innendruck in den Kernen bis zu ihrer Zerstörung.
- Die entstehende große Wärmemenge muß entweder rasch abgeführt werden, damit keine Temperaturexkursion erfolgen kann, oder
- die PVA-Zersetzung muß unter Sauerstoffabschluß durchgeführt werden, um so die exotherme Reaktion zu dämpfen.
- Die Wärmebehandlung kann bei Kernen, die nur Thorium enthalten, bei 350 C, bei Mischoxiden bei 300 C abgebrochen werden. Höhere Temperaturen führen nur noch zu geringen Gewichtsverlusten.
- Bis zum Erreichen der exothermen Reaktion bei 160 C kann die Temperatur der Kerne schnell ansteigen. Es muß lediglich gewährleistet werden, daß diese Grenze nicht überschritten wird.
- Im Bereich zwischen 160 C und 350 C (bzw. 300 C) sollte die Temperatur nicht schneller als 1 - 2 C/min. steigen. Die in der DTA und TG ermittelten Kurven wurden mit 5 C/min. gefahren; die Kerne wurden dabei zerstört.

4.4.4 Kalzination im Wirbelbett

Aus den Kenntnissen, die durch die vorstehend beschriebenen Versuche gewonnen werden konnten und aus dem Bestreben, mit leichter Handhabung und einfachen Mitteln das Verfahren durchzuführen, ergibt sich die Möglichkeit, eine Kalzination im Wirbelbett zu versuchen. Die Kerne können in eine entsprechend gestaltete Apparatur leicht eingefüllt und aus ihr entfernt werden. Die Wärmeabfuhr bei der exothermen Reaktion kann über das Trägergas (Luft) erfolgen. Die Temperaturverteilung ist gleichmäßig und der Raumbedarf gering.

Zunächst wurde ein einfacher Versuchsaufbau (Abbildung 14) verwendet, um die minimale Luftmenge für die Wärmeabfuhr und die Stabilität der Kerne über die Kalzinationsdauer im Wirbelbett zu untersuchen. Die Temperatur im Wirbelbett wurde über die Doppelwand des Versuchsrohres (1) mit einem Thermostaten (2) und über ein Heißluftgebläse (3) eingestellt.

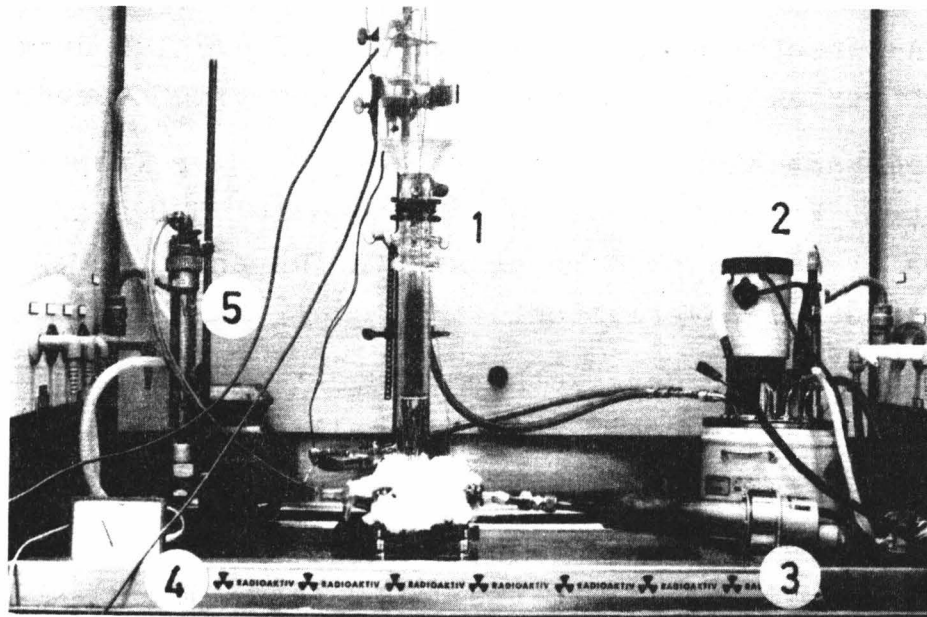


Abb. 14: Modellwirbelschicht 30 mm Ø

1. Wirbelbett mit Wandheizung
2. Thermostat für Wandheizung
3. Heißluftgebläse (Lufterhitzer)
4. Temperaturanzeige
5. Luftdurchsatzmessung

Als sichere Luftmenge, um die bei 160 C anlaufende Reaktion abzufangen und eine Selbsterhitzung der Wirbelschicht zu unterbinden, ergab sich:

für 45 g trockene Brennstoffkerne

$$\dot{V}_L = 3 \text{ m}^3/\text{h}$$

bei 30 mm Arbeitsrohrdurchmesser

Ein für die PVA-Zersetzung geeignetes Temperaturprogramm wurde ebenfalls experimentell ermittelt. Bis auf 160 C kann die Temperatur mit ca. 5 C/min. gesteigert werden; die Kerne nehmen dabei keinen Schaden. Die bis zu dieser Temperatur bereits abgespalteten Anteile des an ThO_2 -gebundenem Wasser bzw. OH-Gruppen und H-Atome von den PVA-Molekülen können leicht entweichen.

Bei 160 C muß ein Haltepunkt oder ein Gebiet besonders langsamen Temperaturanstieges (ca. 0,5 C/min.) vorgesehen werden. Gelingt es nicht, die hier anlaufende heftige Reaktion abzufangen, führt das zu einer spontanen Zerstörung aller Kerne zu feinem Staub. Offenbar bewirkt der Druckanstieg, durch das bei der PVA-Zersetzung abgespaltene und verdampfende Wasser, eine Zerstörung der Kerne. Die größer werdende Oberfläche beschleunigt mit der erwähnten Wärmefreisetzung zusammen die Reaktion so, daß immer schneller immer mehr Wasserdampf entsteht. Die Temperatur steigt dabei in weniger als einer Minute so stark an, daß das PVA entzündet wird. Die Volumenvergrößerung und Gasentwicklung ist dabei so groß, daß fast die gesamte Fließbettfüllung aus dem Arbeitsrohr ausgetragen wird. Versuche mit der DTA und TG ergaben die Dauer des Haltepunktes. Eine Probe der Kerne wurde auf 160 C erwärmt und die Zeit ermittelt, die verstreicht, bis die DTA-Kurve bei konstant gehaltener Temperatur keine exotherme Reaktion mehr anzeigt. Es ergab sich auch bei geringfügigen Überschreitungen der Temperaturschwelle eine Abklingzeit von ca. einer Stunde. Die TG-Kurve zeigte bei gleichem Temperaturverlauf einen nahezu vollständigen Stillstand der Gewichtsabnahme, wenn die Temperatur nicht mehr über 160 C gesteigert wurde. Diese beiden Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß der Haltepunkt bei 160 C maximal eine Stunde betragen sollte, um das Abklingen

der exothermen PVA-Zersetzungsreaktion abzuwarten.

Eine weitere exotherme Reaktion der Kerne, bei ca. 250 C für die Mischoxide und bei ca. 300 C für solche mit reinem Thorium, deren Auftreten sich nicht durch die Zersetzung von reinem PVA begründen läßt, macht einen zweiten Haltepunkt notwendig. Die in der DTA angezeigte Reaktion ist aber im Verhältnis zu der bei 160 C ablaufenden so schwach, daß eine Haltezeit von einer halben Stunde in allen Fällen genügt, um einen zu raschen Temperaturanstieg zu verhindern.

Als Endtemperaturen für die Kalzination sind, wie schon erwähnt wurde, mit der TG 300 C für Mischoxide und 350 C für Thorium ermittelt worden. Je nach der Empfindlichkeit der Kerne, auf die später noch eingegangen werden soll, kann es notwendig werden, den Temperaturanstieg von 250 C an mit ca. 0,5 C/min. anstatt mit 1 C/min. vorzunehmen. Bei den meisten Versuchen konnte aber mit 1 - 2 C/min. gefahren werden. Der Temperatur/Zeit-Verlauf für die Kalzination kann mit den beschriebenen Bedingungen aufgestellt werden, ein Beispiel zeigt Abbildung 15.

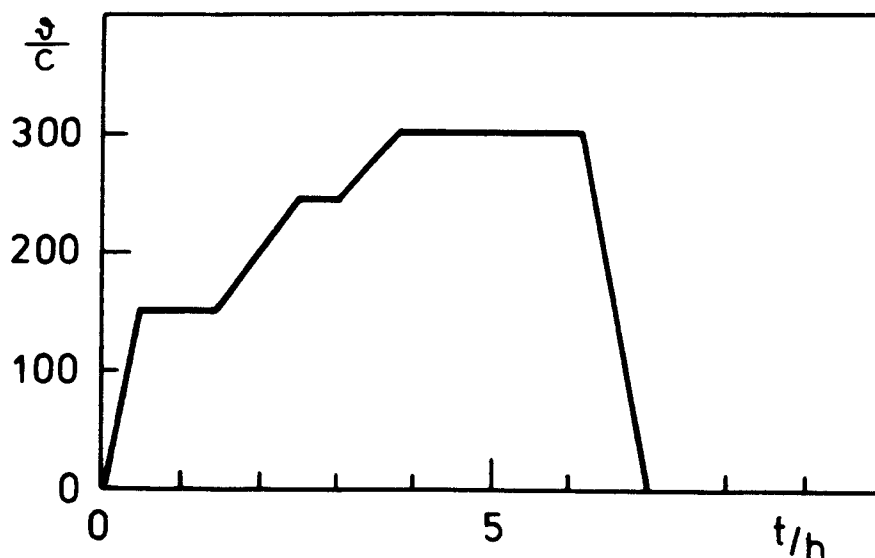


Abb. 15: Temperatur/Zeit-Diagramm für Mischoxid 4 : 1

Die bereits angesprochene größere Empfindlichkeit der Kerne zwang in Einzelfällen zu einem wesentlich schonenderen und damit längerem Kalzinationsprogramm (Abbildung 16).

Es kann hier aber bereits gesagt werden, daß mit wachsendem Urangehalt die Wärmebehandlung sicher erleichtert wird.

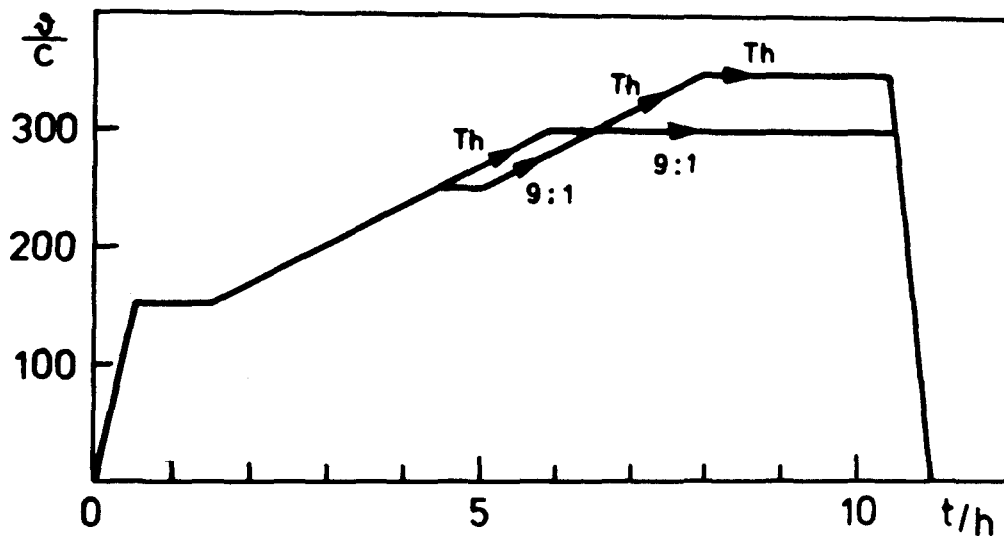


Abb. 16: Temperatur/Zeit-Diagramm für Mischoxid 9 : 1 und reines Th

Von der Endtemperatur können die Kerne in ca. 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt werden, ohne Schaden zu leiden. Ein kritischer Punkt bei diesem Vorgang ist aber die Luftfeuchtigkeit. In der Abkühlphase muß die relative Feuchte so eingestellt werden, daß kein Unterschied zur Außenluft besteht. Geschieht dies nicht, lagern die Kerne das ihnen fehlende Wasser spontan im kalten Zustand an und werden durch dabei entstehende Spannungen zerstört.

4.4.5 Wirbelschichttechnik

Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Versuche konnte nachgewiesen werden, daß eine PVA-Zersetzung auch in einer Wirbelschicht durchgeführt werden kann. Es soll nun gezeigt werden, wie ein Arbeitsrohr für die Kalzination mit der Kapazität der hier behandelten Anlage ausgelegt sein müßte. Außerdem werden die Möglichkeiten verschiedener Anströmung untersucht.

Zunächst einige notwendige Stoffwerte für die folgenden Rechnungen:

Durchmesser trockener Kerne	$d_K = 0,85 \text{ mm}$
Dichte der trockenen Kerne	$\rho_K = 3,1 \text{ g/cm}^3$
Schüttdichte trockener Kerne	$\rho_K = 1,07 \text{ g/cm}^3$
Luftmenge zur sicheren Wärmeabfuhr bei der Kalzination bis 160 C	$\dot{V}_L = 66,7 \text{ m}^3/\text{kg h}$

Außerdem einige Kurzbezeichnungen für Begriffe, die in den nachfolgenden Berechnungen über die Wirbelschicht verwendet werden:

Leerrohrgeschwindigkeit	v	m/s
Lockerungsgeschwindigkeit bezogen auf das Leerrohr	v_L	m/s
Wurfhöhe	H	cm
Lockerungshöhe (erste sichtbare Bewegung in der oberen Schicht)	H_L	cm
Schütthöhe	H_s	cm

4.4.5.1 Modellversuche

Um die Lockerungsgeschwindigkeit leichter bestimmen zu können, wurden bei den ersten Modellversuchen Arbeitsrohre mit einer Glasfritte als Anströmboden verwendet. Die Durchmesser betrugen 30, 60 und 90 mm. Um die Auswirkung einer Anströmung über eine einfache Erweiterung (Konus) zu ermitteln, wurde ein Arbeitsrohr ohne Anströmboden mit 30 mm Durchmesser verwendet.

Die Lockerungsgeschwindigkeit für das hier betrachtete Schüttgut betrug im Mittel

$$v_L = 0,340 \text{ m/s}$$

Für das Arbeitsrohr mit 30 mm Durchmesser war sie wegen der auftretenden Wandeffekte ca. 6 % größer. Die Lockerungshöhe H_L unterschied sich nicht meßbar von der Schütthöhe H_s .

Zur Auslegung eines Arbeitsrohres für die Wirbelschicht ist es wichtig zu wissen, wie hoch die angeströmte Schüttung in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit aufgeworfen wird. In Versuchen mit verschiedenen Modellrohren und Schütthöhen ergab sich die in Abbildung 17 dargestellte Funktion. Die Auswirkung des einfachen Konus als Anströmung auf die Wurfhöhe ist ebenfalls eingetragen.

Die theoretische Bestimmung der Wurfhöhe in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit ist bei der betrachteten Korngröße des Schüttgutes und den hohen Geschwindigkeiten des Trägergases mit den vorliegenden Arbeiten [13] nicht mehr möglich. Die aufgeführten Berechnungsmethoden eignen sich bei der gegebenen Korngröße nur noch für Leerrohrgeschwindigkeiten bis zu 0,785 m/s. Bei dieser Geschwindigkeit ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den Versuchswerten, wenn man die empirische Formel von LEWIS benutzt

$$1 - \frac{H_L}{H} = \frac{3,42 \cdot 10^{-3}}{d_K} (v_L - v) \quad \begin{array}{l} [d] = \text{cm} \\ [v] = \text{cm/s} \end{array}$$

Nach der mit Hilfsdiagrammen arbeitenden Methode von BRÖTZ ergaben sich größere Abweichungen.

Der Füllungsgrad des Arbeitsrohres, bezogen auf den Durchmesser, hat nur begrenzten Einfluß auf die Wurfhöhe (Abbildung 18). Nur bei geringen Geschwindigkeiten und geringem Füllungsgrad fällt die Wurfhöhe bezogen auf die Schütthöhe ab. Bei $H_s/D > 1$ bleibt das Verhältnis H/H_L nahezu konstant. Besonders bei höheren Geschwindigkeiten muß der relativ starke Wandeinfluß durch die elektrostatische Aufladung des Schüttgutes berücksichtigt werden. Es bildet sich eine Wandschicht im Arbeitsrohr, die fast die gesamte Wurfhöhe einnimmt.

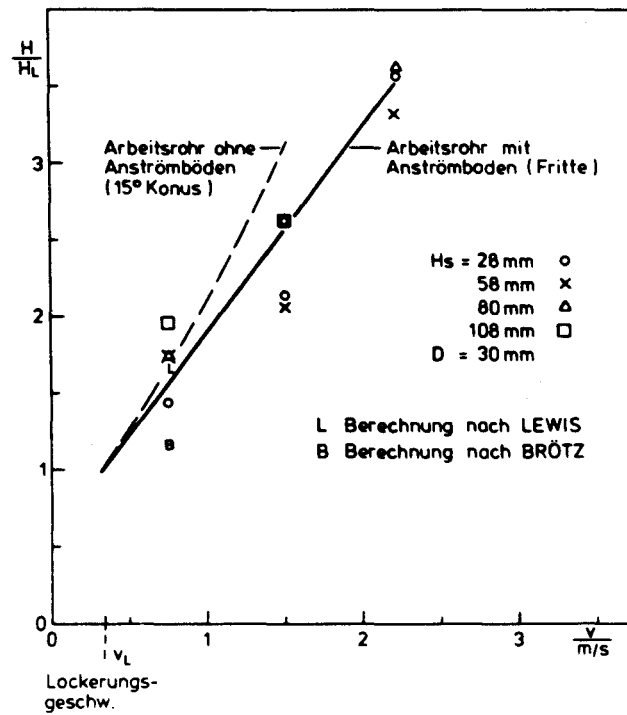


Abb. 17: Abhängigkeit der Wurfhöhe von der Leerrohrgeschwindigkeit

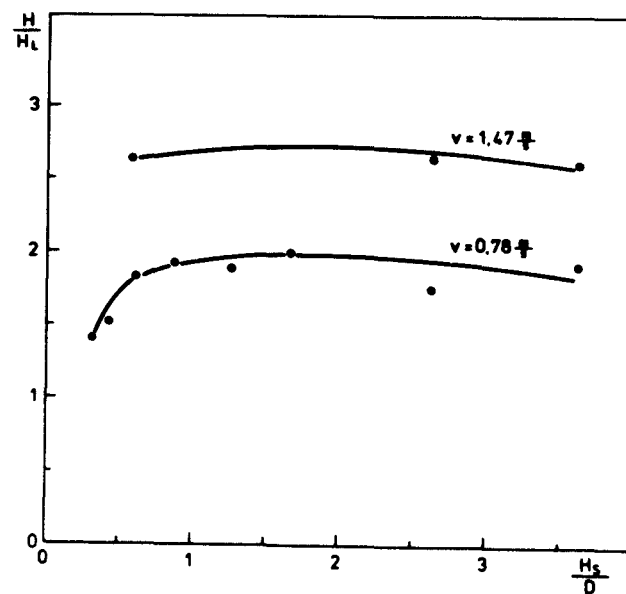


Abb. 18: Abhängigkeit der Wurfhöhe vom Füllungsgrad

4.4.5.2 Arbeitsrohr ohne Anströmboden

Für eine fernbediente Beschickung und Entleerung des Arbeitsrohres unter Refabrikationsbedingungen ist es einfacher, ohne Anströmboden zu arbeiten. Nachdem die Kalzination beendet ist, können die Kerne leichter abgezogen und dem folgenden Prozeßschritt zugeführt werden. Welche Auswirkungen die Anströmung mit einem einfachen Konus auf die Wirbelschicht hat, wurde ebenfalls untersucht. Der Kegelwinkel des Anströmkonus betrug bei dem Versuchsrohr ca. 15° .

Der Druckverlust über die Wirbelschicht bei der Anströmung ohne Fritte wird nur noch durch die Höhe und Dichte der Gas/Feststoff-Säule gegeben. Es kommt daher zu örtlich stärkeren Schwankungen und damit zu größerer Unruhe im Wirbelbett. Außerdem geschehen bei Geschwindigkeiten über 2 m/s unregelmäßige Expansionen, die das Gut bis zur fünffachen Schütthöhe aufwerfen. Aber auch bei niedrigeren Geschwindigkeiten traten gelegentliche unregelmäßige Eruptionen auf, bei denen das in Abbildung 17 dargestellte Maß H/H_L überschritten wurde. Bei einem Arbeitsrohr ohne Anströmboden muß deshalb die Höhe aus Sicherheitsgründen um mindestens 50 % der erwarteten Wurfhöhe überdimensioniert werden. Es empfiehlt sich außerdem, die Leerrohrgeschwindigkeit nicht größer als 2 m/s werden zu lassen.

4.4.5.3 Schwebegeschwindigkeit

Die maximale im Arbeitsrohr zulässige Geschwindigkeit ist die jeweilige Schwebegeschwindigkeit des Feststoffes. Für den vorliegenden Fall gilt allerdings die im vorstehenden Abschnitt begründete Begrenzung auf ca. 2 m/s. Damit die Kerne nicht aus dem Arbeitsrohr herausfallen, muß aber die Schwebegeschwindigkeit im Anströmrrohr überschritten werden. Einen Anhaltswert liefert eine empirisch ermittelte Formel [13]

$$v_s = \frac{0,153 \cdot d^{1,14} \cdot (\rho_f - \rho)^{0,71} \cdot g^{0,71}}{\rho^{0,29} \cdot \eta^{0,43}}$$

für $2 < Re < 500$

- d = Festkörperdurchmesser
- ρ_f = Festkörperdichte
- ρ = Gasdichte
- n = dynamische Gaszähigkeit
- g = Erdbeschleunigung

Es ergibt sich als Schwebegeschwindigkeit für die trockenen Brennstoffkerne:

$$v_s = 7,7 \text{ m/s}$$

4.4.5.4 Auslegung eines Arbeitsrohres

In den Vorversuchen zur Wirbelschichtkalzination ist die Luftmenge in Relation zur Masse der Brennstoffkerne ermittelt worden, die notwendig ist, um eine unkontrollierte Erwärmung bei Ablauf der exothermen Reaktion zu verhindern. Nach Ablauf der Wartezeit bei 160 C kann die Luftmenge nach Erfahrungswerten auf etwa ein Drittel gedrosselt werden. Dadurch fällt die Leerrohrgeschwindigkeit trotz der höheren Temperatur so stark ab, daß die Wirbelschichtausdehnung wesentlich geringer wird als zu Beginn der Kalzination. Dieser Effekt wird durch eine Schrumpfung der Kerne bei der ersten Kalzinationsstufe noch unterstützt. Es genügt also, das Arbeitsrohr für die Wurfhöhe zu Beginn der Kalzination auszulegen. Lediglich die Auslegung des Anströmrohres muß die geringere Geschwindigkeit berücksichtigen. Es könnte sonst geschehen, daß die Schwebegeschwindigkeit unterschritten würde und Kerne aus dem Arbeitsrohr herausfallen. Der durch den vorzusehenden engeren Querschnitt auftretende Druckverlust kann in Kauf genommen werden, wie Versuche an entsprechend gestalteten Modellen zeigten. Die hier betrachtete Anlage hat eine Tageskapazität von 1,8 kg Schwermetall. Nach den in der Thermogravimetrie ermittelten Gewichtsverlusten und der Berücksichtigung des Gewichtsunterschiedes zwischen Thoriummetall und ThO_2 von 232/264 ergibt sich eine Kernemasse von 3,3 kg im getrockneten Zustand vor Beginn der Kalzination. Für Uran kann in erster Näherung mit gleichen Verhältnissen

zwischen Metall und Dioxid gerechnet werden. Der maximal zulässige Durchmesser für ein Arbeitsrohr, in dem Brennstoffkerne mit einem Verhältnis $\text{Th/U} = 4 : 1$ kalziniert werden können, beträgt aus Kritikalitätsgründen

$$D_{\text{max}} = 160 \text{ mm}$$

Für geringeren Urangehalt wächst der Durchmesser entsprechend an, für reine Thoriumkerne ist er nicht begrenzt. Betrachtet man den ungünstigsten Fall für den größtmöglichen Urananteil, so erhält man mit der im Versuch ermittelten Mindestluftmenge

$$\dot{V}_{\text{min}} = 66,7 \text{ m}^3/\text{kg h}$$

für 3,3 kg Kerne

$$\dot{V} = 220 \text{ m}^3/\text{h}$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit bei 160 mm Durchmesser beträgt

$$v = 3,04 \text{ m/s}$$

Diese Geschwindigkeit würde schon eine verhältnismäßig große Wurfhöhe hervorrufen (Abbildung 17). Wenn man zusätzlich berücksichtigt, welches Verhalten die Wirbelschicht bei Arbeitsrohren ohne Anströmboden im Versuch zeigte, so muß man bei der berechneten Leerrohrgeschwindigkeit mit einer unruhigen, stark stoßenden Wirbelschicht rechnen. Es empfiehlt sich also für diesen Fall, die Kernemasse auf zwei Arbeitsrohre aufzuteilen. Die Leerrohrgeschwindigkeit beträgt dann nur noch

$$v = 1,52 \text{ m/s}$$

Bei dieser Geschwindigkeit arbeitet die Wirbelschicht ruhig.

Das Verhältnis H/H_L beträgt hier für ein Arbeitsrohr mit einem einfachen Konus etwa 3. Die mindestens erforderliche Höhe muß etwa das dreifache der Schütthöhe betragen, mit dem Zuschlag von 50 % wegen gelegentlicher Stöße also $4,5 \cdot H_s$. Für die auf zwei Rohre verteilte Kernemasse beträgt die Schütthöhe

$$H_s = 87 \text{ mm}$$

Damit muß das Arbeitsrohr etwa 400 mm hoch sein. Es ist empfehlenswert, über dem zylindrischen Teil des Rohres eine Erweiterung vorzusehen, damit eventuell zu hoch aufgeworfene Kerne zurückfallen können.

4.4.5.5 Abschließende Betrachtung zur Kalzination im Wirbelbett

Es wurde gezeigt, daß der Verfahrensschritt "Kalzination" in einer Vorrichtung durchgeführt werden kann, die für die Arbeitsweise in heißen Zellen geeignet ist. Die prinzipiell beschriebene Apparatur kann ohne Schwierigkeiten von oben mit trockenen Kernen gefüllt werden. Das Arbeitsrohr ohne Anströmboden kann dann nach Ende des Verfahrensschrittes einfach nach unten entleert werden.

Eine wesentliche Einschränkung für die zunächst angestrebte kontinuierliche Arbeitsweise stellt die Dauer der Kalzination dar. Eine Aufenthaltsdauer im Wirbelbett von einigen Stunden ist in jedem Fall notwendig. Eine quasi kontinuierliche Arbeitsweise kann aber durch wechselseitiges Beschicken gleichartiger Anlagenteile erreicht werden. Andere Apparate als ein Wirbelbettreaktor, wie Trockenbänder oder Drehrohröfen, könnten einen kontinuierlichen Ablauf der Kalzination ermöglichen. Sie kommen wegen ihrer großen Baulänge bei den notwendigen Aufenthaltszeiten für eine heiße Zelle aber nicht in Frage. In diesen Geräten müßte außerdem wegen der abzuführenden Wärme wieder in dünnen Lagen gearbeitet werden.

4.4.6 Alternative zur Wirbelschichtkalzination

Ein Nachteil der Kalzination im Wirbelbett ist die große Luftmenge, die als Verunreinigung geringe Mengen Feinstaub und die Zersetzungsprodukte des PVA aus dem Arbeitsrohr trägt. Durch die bereits erwähnte Verminderung des Luftdurchsatzes nach der ersten Zersetzungsstufe kann die Abgasmenge aber eingeschränkt werden.

Eine vollständig andere Möglichkeit, die Kalzination durchzuführen, zeigt das DTA-Diagramm für reines PVA (Abbildung 9). Schon bei einem Sauerstoffpartialdruck von 100 Torr ist der exotherme Anstieg bei der Zersetzungsreaktion zu etwas höheren Temperaturen verschoben und wesentlich geringer als bei 300 Torr. Die Zersetzung läuft also bei geringerem O_2 -Druck wesentlich langsamer ab und die Gefahr der Selbstentzündung ist geringer. Bei Versuchen in einem Vakuumofen, bei einem Luftdruck von ca. 200 Torr, das entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von nur 40 Torr, konnte eine geringe Verbesserung der Kalzinationsbedingungen erzielt werden. Die Schichtdicke einer Schüttung von Kernen konnte auf ca. 10 mm vergrößert werden. Gegenüber der ursprünglich von NUKEM durchgeführten einlagigen Ausbreitung auf gehämmerten Blechen wird damit die Ofenkapazität wesentlich vergrößert. Die Schwermetallbeladung steigt von $0,4 \text{ kg/m}^2$ auf ca. 5 kg/m^2 . Allerdings ist der Aufwand, einen Vakuumofen zu betreiben, auch wesentlich größer als bei einem Umlufttrockenschrank.

In dickeren Schichten als 10 mm, oder auch bei zylindrischen Rohren von mehr als 10 mm Durchmesser, entsteht trotz verminderten Luftdruckes auf 200 Torr eine Temperaturexkursion. Die Kerne werden von der Unterseite der Schüttung her zerstört. Man muß offenbar auch bei langsam ablaufender Zersetzung von einer bestimmten Geometrie an eine Mindestwärmemenge zwangsweise abgeführt werden.

Der Gedanke, unter Sauerstoffabschluß die exotherme Reaktion des PVA vollständig unterdrücken zu können, mußte aufgegeben werden. Versuche im Vakuum mit Argonspülung brachten keine Verbesserung. Die Wasserabspaltung wird bei Sauerstoffzufuhr offenbar bei etwas niedrigeren Temperaturen ausgelöst.

Ein wesentlicher Nachteil der Kalzination unter Vakuum wird durch den Vergleich der unterschiedlich behandelten Kerne sichtbar. Die relative Schrumpfung, bezogen auf den Gewichtsverlust, ist unter Vakuum wesentlich größer als bei Kernen, die an Luft die gleiche Wärmebehandlung erfahren.

	Vakuum	Luft
$\frac{\Delta V}{\Delta G}$	7,17	3,27

Tab. 3: Volumenabnahme bezogen auf den Gewichtsverlust
 bei der Kalzination bis 160 C

Die Kerne werden unter Vakuum also wesentlich dichter. Das bedeutet, noch bevor ein genügend großer PVA-Anteil ausgetrieben worden ist, sind vorhandene Poren stark verkleinert. Die bei der weiteren Kalzination entstehenden Zersetzungsprodukte erfahren beim Entweichen aus der Struktur einen größeren Widerstand. Erfolgt die erste Zersetzungsstufe unter Vakuum, muß die Wärmebehandlung besonders vorsichtig fortgesetzt werden. Dadurch wird die Dauer einer Kalzination mit einer Vakuumvorbehandlung wesentlich länger als beim Wirbelbettverfahren. Eine Vereinfachung des Prozesses ist also durch diese Alternative nicht gegeben, zumal hier wieder die Beladung eines Ofens vorgesehen werden mußte, eine Arbeitsweise, die im Zellenbetrieb hohen Aufwand erfordert.

4.5 Sinterung

Nachdem die PVA-Zersetzung im Kalzinationsschritt zum größten Teil abgeschlossen ist, kann die Wärmebehandlung der Kerne fortgesetzt werden. Es muß bei der Sinterung zwischen Mischoxidkernen und solchen mit reinem Thorium unterschieden werden. UO_2 -haltige Kerne müßten unter reduzierender Atmosphäre (Argon/ H_2 oder H_2) gesintert werden, damit das spezifizierte Uran/Sauerstoff-Verhältnis genau eingehalten wird.

Ein Temperatur/Zeit-Programm für die Sinterung von Mischoxidkernen muß bei 500 C einen Haltepunkt von ca. einer Stunde vorsehen, hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reduktion zu Urandioxid am größten. Die notwendige Sintertemperatur liegt bei ca. 1300 C, hier ist eine Haltezeit von ca. 6 Stunden er-

forderlich. Sind höhere Temperaturen verfügbar, so kann diese Zeit entsprechend kürzer sein. Die Temperaturanstiege können 500 C/h betragen, so daß eine Dauer von insgesamt ca. 10 Stunden angesetzt werden muß. Die Sinterung kann in einem Durchstoßofen, wie er bereits in der Sintermetall- oder Keramiktechnologie eingesetzt wird, durchgeführt werden. Die Schichtdicke in den Sinterschiffen kann 30 - 40 mm betragen. Die Beladung kann fernbedient mit einer automatischen Wägeeinrichtung vorgenommen werden.

Es ist denkbar, den Sinterschritt mit der Kalzination und dem Beschichten der Kerne in einem Wirbelschichtreaktor zusammenzufassen. Man könnte durch diese Maßnahme die Transporteinrichtungen und den Sinterofen einsparen. Wegen der wesentlich längeren Belegung des Reaktors - man käme auf etwa die fünffache Zeit - müßten aber eine größere Anzahl vorgesehen werden. Nur eine genaue Berechnung der Kosten kann hier eine Entscheidung herbeiführen.

Kerne ohne Urananteil können ohne Schutzgas gesintert werden. Der Haltepunkt bei ca. 500 C ist ebenfalls nicht erforderlich. Die Gesamtdauer der Sinterung ist auch hier von der maximal verfügbaren Temperatur abhängig. Gute Ergebnisse können zum Beispiel mit einem Temperaturanstieg von 500 C/h und einer Höchsttemperatur von 1300 C mit einer Sinterdauer von 10 Stunden erzielt werden.

Nach dem Sintern sind die Kerne so fest und unempfindlich, daß sie in kurzer Zeit auf Raumtemperatur abgekühlt werden können. Der Enddurchmesser keramischer Brennstoffkerne, die mit diesem Verfahren hergestellt werden können, beträgt ca. 0,4 mm (Abbildung 19 und 20, Uran- und Thoriumkerne).

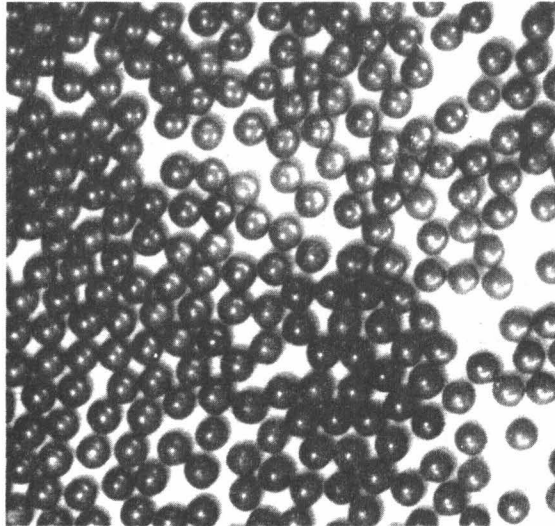


Abb. 19: Gesinterte Brennstoffkerne (Mischoxid)

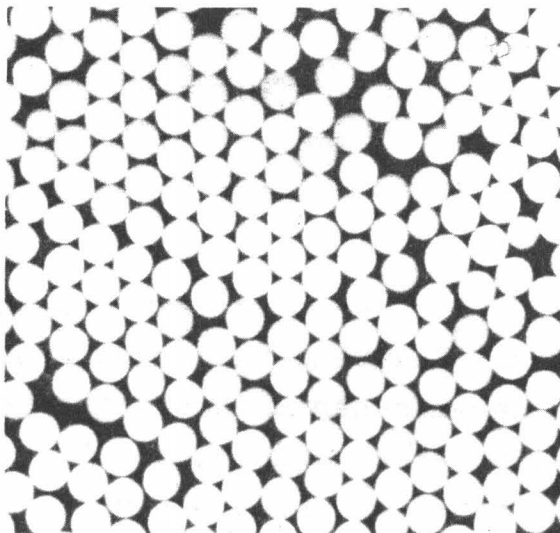


Abb. 20: Gesinterte Kerne (Thoriumoxid)

4.6 Stoffwerte für die verfahrenstechnische Auslegung der Wärmebehandlung

Im Laufe des Herstellungsprozesses von der Tropfenerzeugung bis zum fertig gesinterten Oxidkern verändert sich die Größe und die Dichte so stark, daß sie für die Auslegung der einzelnen Apparaturen von Bedeutung ist. In den Abbildungen 21 und 22 sind die Durchmesser und die Gewichtsabnahme bezogen auf den trockenen Zustand dargestellt.

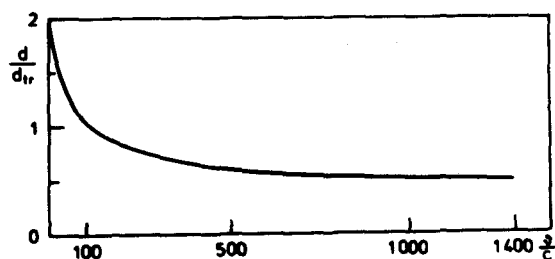


Abb. 21: Durchmesserabnahme von Gelkugel 1,60 mm zum gesinterten Kern 0,4 mm bezogen auf den Trockenschritt (100 C)

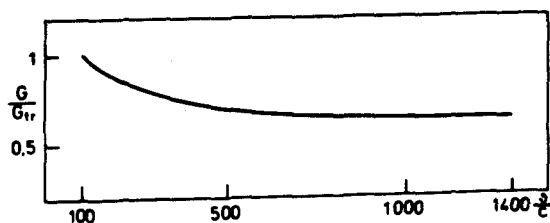


Abb. 22: Gewichtsabnahme der Kerne vom getrockneten bis zum gesinterten Zustand bezogen auf den Trockenschritt (100 C)

Bei der Durchmesserangabe ist zu beachten, daß der Durchmesser des an der Düse entstehenden Tropfens, wegen der Schrumpfung bei der Fällungsreaktion, ca. 6 % größer ist als die Gelkugel.

Die Schüttdichte der Kerne, abhängig von der fortschreitenden Wärmebehandlung, ist für die Handhabung in Fördereinrichtungen und Ofenfüllungen wichtig. In Tabelle Nr. 4 sind gemittelte Werte für Mischoxid- und Thoriumkerne aufgeführt.

Stand der Wärmebehandlung	Schüttdichte g/cm ³
Trocknung	1,06
Kalzination	3,13
Sinterung	5,80

Tab. 4: Schüttdichte der Kerne im Laufe des Herstellungs-Prozesses

5. EINFLUßGRÖßEN AUF DIE WÄRMEBEHANDLUNG

Im Laufe der Versuche zur PVA-Zersetzung im Temperaturbereich zwischen 160 C und 350 C fiel auf, daß Kerne, die aus verschiedenen Gießlösungen hergestellt worden waren, unterschiedliche Verhalten zeigten. Dabei war die Zusammensetzung der Gießlösungen und die Prozeßdurchführung mit den vorstehend beschriebenen Schritten nicht verändert worden. Trotzdem wurde der Polyvinylalkohol bei gleichem Kalzinierprogramm, mit dem Temperaturverlauf nach Abbildung 7, unterschiedlich stark zersetzt und aus den Kernen entfernt.

Ein Maß für die Beurteilung der Kalzination läßt sich nur qualitativ geben, und zwar am besten bei Kernen ohne Urananteil; Mischoxidkerne behalten zwischen 160 C und 500 C ihr schwarzes Aussehen bei. Bei Kernen mit reinem Thorium zeigt sich bei genügend fortgeschrittener PVA-Zersetzung eine blaßgelbe bis gelbbraune Färbung. Bei einem zu hohen Restgehalt an Zersetzungsprodukten des PVA bleiben sie rotbraun. Die zuletzt beschriebenen Kerne müssen einer Nachbehandlung von ca. einer Stunde bei 400 C unterzogen werden, um zu dem helleren, gelblichen Aussehen zu gelangen.

Versuche auf einem Mikroskopheiztisch hatten gezeigt, daß bei ungenügend kalzinierten Kernen, die zu schnell auf Sinter-temperatur erhitzt wurden, ein schwarzer Einschuß entsteht, der zur Zerstörung oder zur Hohlraumbildung führen kann. Es handelte sich hier um Reste von Zersetzungsprodukten, die durch eine von der Peripherie her beginnende Sinterung im Zentrum festgehalten wurden. Bei Temperaturanstieg konnte der Innendruck durch gasförmige Zersetzungsprodukte so stark zunehmen, daß die Kerne zersprangen. Aus den Bruchstücken entwich der schwarze Einschuß sehr rasch.

5.1 Vorneutralisation und Fällung

Nachdem es nicht gelungen war, mit der Thermogravimetrie und der Differentialthermoanalyse, eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Kerne in der Kalzination zu finden, wurde die Herstellung der Gießlösung näher untersucht.

Bei der Zusammenstellung der Gießlösung werden die Komponenten

PVA-Lösung	mit 80 g PVA/l
Thoriumnitratlösung	mit 500 g Th/l
Uranyl-nitratlösung	mit 500 g U/l

einzelnen hergestellt, jeweils nach dem gewünschten Schwermetall-verhältnis gemischt und mit Wasser aufgefüllt. Bevor das geschieht, wird die Thoriumstammlösung mit gasförmigem Ammoniak vorneutralisiert. Das geschieht, indem der größte Teil der zur vollständigen Fällung notwendigen NH_3 -Menge unter starkem Rühren eingeleitet wird. Die freiwerdende Reaktionswärme muß durch Kühlung abgeführt werden, so daß die Temperatur nicht über 20 C steigen kann. Durch die Vorneutralisation ist es erst möglich, in der kurzen NH_3 -Fallstrecke der Gießsäule (17 cm) die Tropfen so weit vorzuhärten, daß sie den Aufprall auf die wäßrige Ammoniaklösung überstehen. Die Uranyl-nitratlösung wird nicht vorneutralisiert.

Wie weit vorneutralisiert werden muß, war zum Zeitpunkt der Versuche nicht eindeutig festzustellen. Bei NUKEM wird bei $\text{pH} = 3,8 - 3,9$ angehalten, bei $\text{pH} = 4$ erfolgt die vollständige Fällung des Thoriumnitrates.

Am Beispiel dreier verschieden weit vorneutralisierter Gießlösungen ohne Urananteil soll gezeigt werden, welchen Einfluß dieser Vorgang auf die Kalzination hat.

Zur Charakterisierung der Chargen wurden Proben von jeweils 1 ml fünfzigfach verdünnt mit 0,1 n NaOH in einem automatischen Titriergerät titriert und die pH-Kurve aufgeschrieben. Als Maß für die Vorneutralisation diente die Menge an NaOH, die vom Ausgangswert $\text{pH} = 4$ bis zum Erreichen von $\text{pH} = 7$ benötigt wurde. Bei den Kurven Abbildung 23, 24, 25 steigt der Grad der Vorneutralisation also mit sinkendem NaOH-Verbrauch an.

Bei den hier aufgeführten Beispielen ergab sich folgender Zusammenhang zwischen Vorneutralisation und PVA-Zersetzung:

Je weiter vorneutralisiert war, desto mehr Zersetzungsprodukte des PVA verblieben in den Kernen. Die Abbildungen 26, 27, 28 zeigen kalzinierte Kerne, die aus den drei charakterisierten Gießlösungen hergestellt worden waren. Alle Verfahrensschritte vom Gießvorgang bis zum Temperaturverlauf in der Kalzination blieben unverändert. Die Aufnahmen sind unter gleichen Bedingungen gemacht worden. Setzt man also voraus, daß keine unbeabsichtigten Abweichungen vorgekommen sind, so läßt sich eine Erklärung für dieses Verhalten in der möglichen Struktur der Kerne suchen.

In der Literatur [8] wird darauf hingewiesen, daß die Fällung von Th^{4+} -Ionen mit NH_3 zu Thoriumoxidaquat ($\text{ThO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) in der Siedehitze erfolgen soll. Geschieht dies nicht, so bildet sich ein schleimiger, schwer filtrierbarer Niederschlag. Die Erfahrung lehrt, daß bei langsamer Fällung langkettige Moleküle entstehen, bei rascher Fällung erhält man dagegen mehr Kristallisationskeime und damit kleinere Moleküle [14]. Bei der Vorneutralisation wird bei Raumtemperatur und sehr langsam über ca. 20 h gefällt. Die Restfällung in der NH_3 -Fallstrecke und der

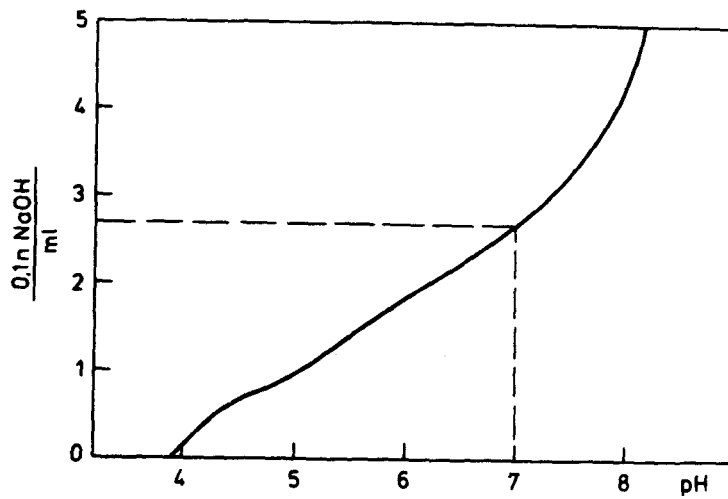


Abb. 23: pH-Kurve einer schwach vorneutralisierten Gießlösung

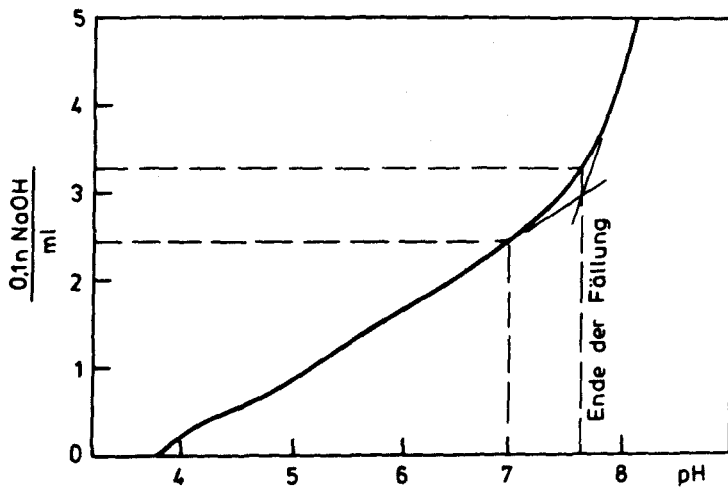


Abb. 24: pH-Kurve einer mittel vorneutralisierten Gießlösung

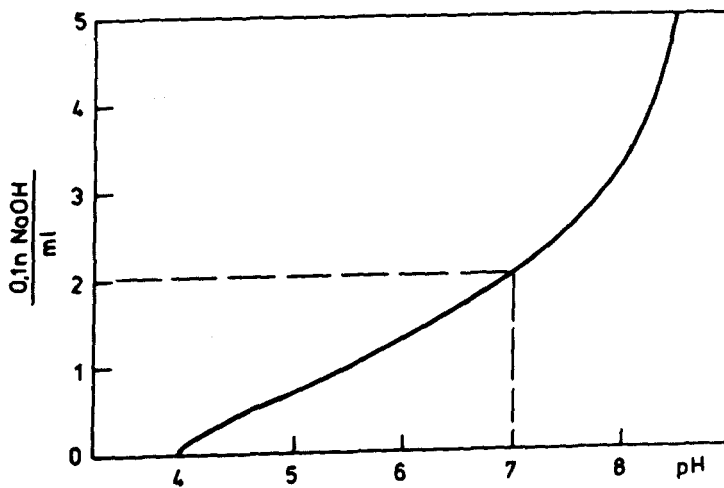


Abb. 25: pH-Kurve einer stark vorneutralisierten Gießlösung

Abb. 26, 27, 28: Kerne aus Gießlösungen mit verschiedenem Vorneutralisationsgrad (kalziniert)

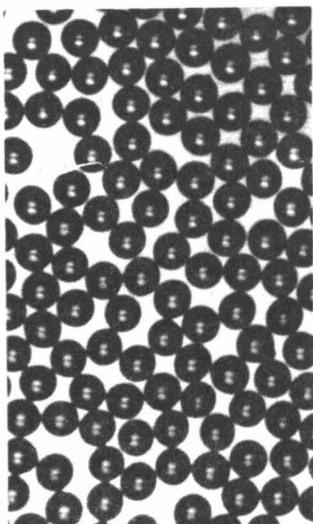


Abb. 26:
schwach vorneu-
tralisiert

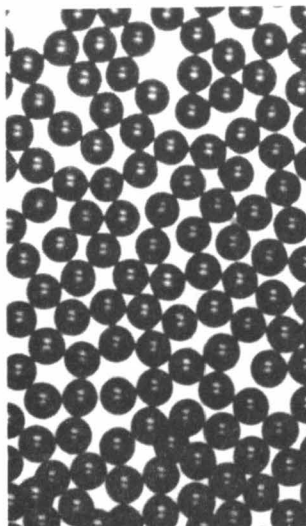


Abb. 27:
mittel vorneu-
tralisiert

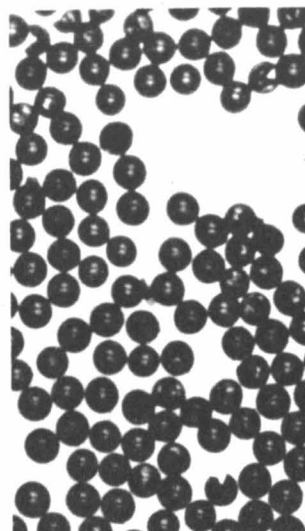


Abb. 28:
stark vorneu-
tralisiert

wäßrigen Ammoniaklösung der Gießsäule erfolgt jedoch schnell. Je weiter nun vorneutralisiert worden ist, desto größer kann der Anteil großer Moleküle in der Gießlösung und in der Struktur der Kerne sein. Je größer aber die Kettenlänge der Moleküle in einer Struktur ist, desto leichter kann es zu Verspannungen und Schädigungen durch Wärmebehandlung kommen und umso eher besteht die Möglichkeit, daß in Knäueln PVA-Zersetzungsprodukte festgehalten werden. In gleicher Zeit und bei gleichem Temperaturverlauf muß mit wachsendem Vorneutralisationsgrad also immer mehr an Zersetzungsprodukten in den Kernen zurückbleiben und es müssen vermehrt Schäden auftreten.

Bei den Th/U-Mischoxiden ergaben sich je nach dem Verhältnis $\text{Th/U} = 4 : 1$ oder $9 : 1$ Erleichterungen für die PVA-Zersetzung. Kerne aus Mischoxidlösung $4 : 1$ ließen sich in 20 % kürzerer Zeit kalzinieren als solche aus der reinen Th-Lösung derselben Charge. Bei $\text{Th/U} = 9 : 1$ war dieser Unterschied unerheblich.

Da die Urankomponente der Gießlösung nicht vorneutralisiert wird, kann dieses Verhalten als Bestätigung für die vorstehende Erklärung des Einflusses der Vorneutralisation gesehen werden. Je mehr Uranylнитrat die fertige Gießlösung enthält, desto mehr schnell gefällte Anteile enthalten die Kerne und damit einen größeren Anteil an Molekülen mit kürzeren Ketten.

Versuche, die Kristallitgröße in den Kernen mit Hilfe der Röntgenbeugung zu messen, schlugen fehl. Die zur Verfügung stehenden Geräte ermittelten lediglich, daß die Kristallite kleiner als etwa 10 \AA sind. Die Kristallitkonzentration war ebenfalls nicht feststellbar, weil für die vorliegende Probenform - trockene Kerne - keine Methode gefunden werden konnte. Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop gaben ebenfalls keinen näheren Aufschluß über die Struktur, der eine Erklärung des Kalzinationsverhaltens durch die Vorneutralisation zuließe. Abweichungen von dem beschriebenen Verhalten bei Kontrollversuchen lassen außerdem die Vermutung zu, daß auch die Geschwindigkeit mit der das NH_3 -Gas in die Th-Lösung eingeleitet wird, einen Einfluß auf das beschriebene Verhalten hat.

5.1.1 Ammoniakverbrauch bei der Vorneutralisation

Mit Hilfe der Titrationskurve für eine Gießlösung kann man, außer dem Grad der Vorneutralisation, den theoretischen Verbrauch an NH_3 für die restliche Fällung bis zur Erfüllung der Reaktionsgleichung (Kapitel 2) berechnen.

Am Beispiel der pH-Kurve in Abbildung 24 kann man den Verlauf der Fällung des Thoriumnitrates zu Thoriumoxidaquat verfolgen. Bei etwa $\text{pH} = 7,6$ ist dieser Vorgang wahrscheinlich vollständig abgeschlossen. Der Verbrauch von NaOH bei der Titration gibt ein Äquivalent für den NH_3 -Verbrauch bei der wirklichen Fällung. Für 1 ml Gießlösung wird bei $\text{pH} = 7,6$ verbraucht:

$$3,3 \text{ ml } 0,1 \text{ n NaOH} \hat{=} 0,33 \text{ m mol NH}_3$$

Zur vollständigen Fällung von $0,5 \text{ m Th(NO}_3)_4$ benötigt man 2 mol NH_3 , bei einer Konzentration von $0,5 \text{ mol Th/l}$ Gießlösung:

2 m mol NH_3

Bei der Vorneutralisation dieses Beispiels wurde also 1,67 mol NH_3 pro Liter Lösung bereits vorgelegt. Bei der Verwendung von NH_3 -Gas bedeutet dies, wenn man für technische Normalbedingungen (20 C, 760 Torr) mit 24,4 l $\hat{=}$ 1 mol rechnet:

40,7 l NH_3 oder 28,4 g NH_3 je Liter
Gießlösung (1 mol $\text{NH}_3 \hat{=}$ 17 g)

Außerdem kann man der Verbrauch an NH_3 für die Restfällung angeben, der in der Gasfallstrecke und der wäßrigen Ammoniaklösung der Gießsäule verbraucht wird. Bei 0,33 mol NH_3 /l:

8,05 l NH_3 oder 5,61 g NH_3 je Liter
Gießlösung

Die wirklich notwendige Zufuhr von NH_3 für den Gießvorgang läßt sich also abhängig vom Durchsatz berechnen.

5.1.2 Einfluß der Vorneutralisation auf die Rundheit

Die Form der Brennstoffkerne wird von der Vorneutralisation beeinflusst. Man kann annehmen, daß die Restfällung der Lösungstropfen umso schneller in der NH_3 -Fallstrecke erfolgt, je weiter vorneutralisiert worden ist. Damit erhöht sich die Festigkeit der Gelkugeln und der Widerstand gegen Verformung beim Aufschlag auf die Flüssigkeitsoberfläche. Eine Auswertung der Rundheit von Kernen, die unter gleichen Bedingungen vergossen und getrocknet worden sind, zeigt Tabelle 5. Es handelt sich um Kerne aus den Gießlösungen, deren Titrationskurven in den Abbildungen 23 und 25 dargestellt sind.

Gießlösung aus Abbildung Nr.	Durchmesser der Kerne mm	Exzentrizität d max/d min
23	0,787	1,095
25	0,748	1,058

Tab. 5: Exzentrizität der Kerne

5.2 Einfluß des PVA-Gehaltes

In der Kalzination wird der Polyvinylalkohol aus den Kernen entfernt. Dieser Schritt muß also umso leichter durchführbar sein, je weniger davon enthalten ist. Es kann also erwartet werden, daß bei geringerem PVA-Gehalt die Kalzinationszeit kürzer wird und die Gefahr der Zerstörung geringer. Weil der Polyvinylalkohol aber zur Stabilisierung der Tropfen beim Aufschlag auf die wäßrige Ammoniaklösung beiträgt, muß die Exzentrizität in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt untersucht werden.

Versuche mit thoriumhaltigen Gießlösungen mit verschiedenen PVA-Konzentrationen aber gleichem Vorneutralisationsgrad führten zu den folgenden Ergebnissen:

PVA-Gehalt g/l	Exzentrizität d max/d min
40	1,139
35	1,106
30	1,096
25	1,121

Tab. 6: Exzentrizität getrockneter Brennstoffkerne
abhängig vom PVA-Gehalt

Die Kugelform verbessert sich also mit sinkendem PVA-Gehalt zunächst. Erst bei ca. 60 % der ursprünglichen Konzentration steigt die Exzentrizität wieder an. Ein Optimum liegt offenbar bei ca. 30 PVA/l.

Versuche zu einem anderen Fällungsverfahren zeigten, daß Polyvinylalkohol die Fällung verlangsamt. Durch die geringere Konzentration nimmt die Festigkeit der Tropfen in der Gasfallstrecke also schneller zu. Erst bei stark vermindertem PVA-Gehalt wirkt sich die fehlende stabilisierende Wirkung ungünstig auf die Kugelgestalt aus. Als Maß für die Auswirkung des PVA-Gehalts bei der Kalzination kann auch hier nur eine qualitative Aussage - wie in Kapitel 5.1 - gemacht werden. Die Er-

gebnisse einer Kalzination von Kernen mit den oben angegebenen Konzentrationen zeigen die Abbildungen 29 - 32. Der PVA-Gehalt kann also auf 30 g/l gesenkt werden. Die Wärmebehandlung wird dadurch erleichtert, die Form der Kerne verbessert.

Abb. 29, 30, 31, 32: Kerne mit verschiedenem PVA-Gehalt (kalziniert)

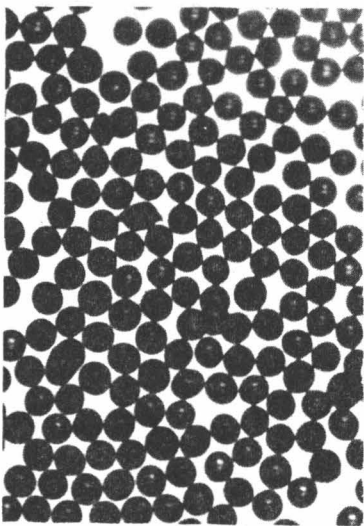


Abb. 29: 40 g PVA/l

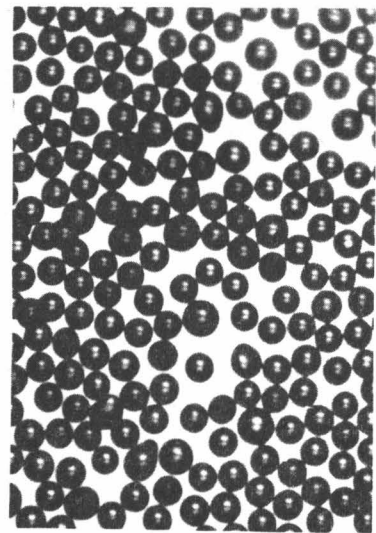


Abb. 30: 35 g PVA/l

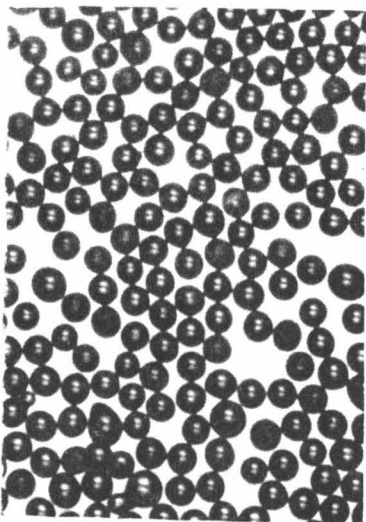


Abb. 31: 30 g PVA/l



Abb. 32: 25 g PVA/l

5.3 Einfluß der Alterung

Bereits zu Beginn dieser Arbeit (Kapitel 2.) wurde kurz eine Alterung der frisch gegossenen Gelkugeln in der wäßrigen Ammoniaklösung der Gießsäule erwähnt. Nach Empfehlung der Firma NUKEM sollte bei Raumtemperatur eine Zeit von ungefähr einer halben Stunde abgewartet werden, bis die Gelkugeln dem Waschschrift zugeführt werden.

Eigene Versuche unter den genannten Bedingungen ergaben aber nur einen geringfügigen Einfluß dieser Alterung auf das Verhalten der Kerne in der Wärmebehandlung. Es wurden Gelkugeln aus derselben Charge zwischen 10 Minuten und 24 Stunden in der wäßrigen Ammoniaklösung der Gießsäule gealtert. Das Ergebnis war, daß mehrere Stunden bei Raumtemperatur gealterte Kerne bei der Kalzination geringfügig heller wurden und etwas weniger Bruchanteil hatten. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß eine Alterung die PVA-Zersetzung und Entfernung begünstigt und die Kerne für die Kalzination unempfindlicher macht. Dieser Vorteil ist aber durch eine zusätzliche Haltezeit im Prozeßablauf geschmälert.

Versuche bei der Entwicklung des KFA-Fällungsverfahrens [15] hatten gezeigt, daß eine Alterung der Gelkugeln durch die Temperatur beeinflusst wird. Je höher die Temperatur, desto schneller die Alterung. Die Anwesenheit von Ammoniumnitrat, das bei der Fällung entsteht und zwangsläufig in der Gießsäule ausgewaschen wird, verzögert die Alterung.

Um die Auswirkung der Alterung auf die Wärmebehandlung beim NUKEM-Fällungsverfahren prinzipiell zu untersuchen, wurden in einem Mikroskopheiztisch Kalzinationsversuche durchgeführt. Es handelte sich um Kerne, die aus Th-Gießlösungen mit gleichem PVA-Gehalt aber verschiedenen Vorneutralisationsgraden hergestellt worden waren. Ein Teil wurde verschieden lange bei 60 °C in wäßriger Ammoniaklösung gealtert. Vorher wurden sie mit wäßriger Ammoniaklösung bis zu einer Ammoniumnitratkonzentration von weniger als 0,1 mol/l gewaschen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Alterungszeit h	Kalzinationszeit h
0	3 - 8
2	2,5 - 5
6	2,5
20	2,2

Tab. 7: Einfluß der Alterung auf die Kalzinationsdauer

Die Kalzination, die hier bis zum gelblichen Aussehen (Kapitel 5.) der Kerne durchgeführt wurde, dauerte hier nicht so lange, wie sie in den Temperaturprogrammen (Abbildungen 7, 15, 16) angegeben wird.

Im Mikroskopheiztisch konnten größere Temperaturanstiege durchgeführt werden. Das ist offenbar wegen der geringen Einsatzmenge (30 - 40 Kerne) und der einlagigen Ausbreitung möglich, ohne die Kerne durch die exotherme Reaktion bei 160 C zu gefährden.

Die Tabelle zeigt starke Unterschiede in der Kalzinationsdauer für ungealterte und kurzgealterte Kerne. Das ist wahrscheinlich auf die Vorbehandlung der Gießlösung, den Vorneutralisationsgrad und die Geschwindigkeit der NH_3 -Zufuhr zurückzuführen. Es muß angenommen werden, daß diese Parameter bei nicht gealterten Kernen großen Einfluß haben. Der Alterungseffekt überdeckt diese Unsicherheit so stark, daß unabhängig von der Vorbereitung der Gießlösung schon bei Alterungszeiten von 5 - 6 Stunden eine Kalzinationsdauer von ca. 2,5 Stunden sicher ausreicht.

Ein zusätzlicher Vorteil für das Verfahren ist eine wesentlich verkürzte Trocknungszeit. Im Versuch wurden gealterte und ungealterte Gelkugeln in einer luftdurchströmten Schüttung in kurzer Zeit (ca. 45 Min.) getrocknet. Die Dicke der Schüttung betrug ca. 80 mm. Bei der anschließenden Kalzination traten bei den gealterten Kernen keine Schäden auf, die ungealterten wurden zerstört (Abbildung 33, 34).

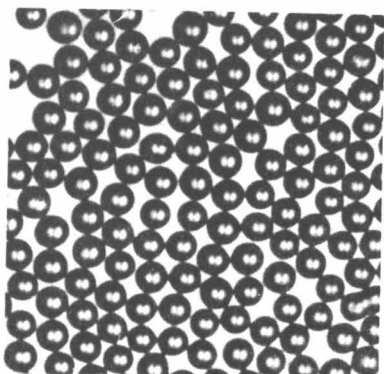


Abb. 33: gealterte Kerne
(kalziniert)

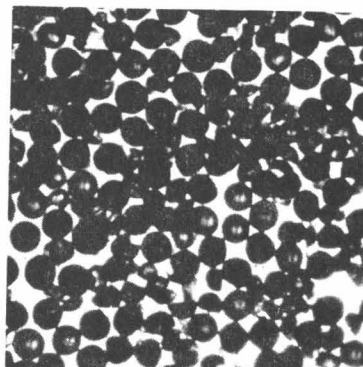


Abb. 34: ungealterte Kerne
(kalziniert)

Die Auswirkung der Alterung auf die Wärmebehandlung läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Trocknungszeit kann wesentlich verkürzt werden, bei einlagiger Ausbreitung (Trockenbend) auf 10 - 15 Minuten (Kapitel 4.3). Die ursprünglich notwendige Trocknungsdauer für nicht gealterte Kerne betrug dagegen ca. 6 Stunden.
- Die Kalzination wird nicht mehr von geringfügigen Änderungen bei der Vorneutralisation beeinträchtigt. Durch eine Alterung von 5 - 6 Stunden kann erreicht werden, daß die Einflüsse vorhergehender Verfahrensschritte überdeckt werden. Die Kerne lassen sich schneller und sicherer kalzinieren, voraussichtlich genügen ca. 2,5 Stunden. Es sei hier noch einmal auf den zusätzlichen Einfluß des PVA-Gehaltes auf die Kalzination hingewiesen.
- Durch die Alterung ist es möglich, die Gelkugeln mit azeotropem Isopropanol bis auf einen Restwassergehalt von ca. 20 Gew.-% zu waschen. Die Trocknung und Kalzination wird dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Die Rückführung von rektifiziertem Isopropanol in den Prozeß wird aber erleichtert und damit der Verbrauch an frischem Isopropanol vermindert.

6. ABFALLMENGEN UND IHRE VERMINDERUNG

Gerade in der Kerntechnik wird ein Verfahren danach beurteilt, wieviel Abfall im Verhältnis zum Produkt es erzeugt. Die Behandlung radioaktiver Abfälle ist umständlich und teuer, deshalb müssen Radioaktivität und Menge auf ein Minimum begrenzt werden.

Angaben über die Abfallmengen vergleichbarer Verfahren sind aber nicht zugänglich oder zur Zeit nicht verfügbar. Es kann deshalb kein Vergleich vorgenommen werden. Damit aber zu gegebener Zeit dieser Gesichtspunkt konkret behandelt werden kann, sollen die im Versuch ermittelten Abfallmengen des NUKEM-Fällungsverfahrens zusammengefaßt und erläutert werden. Über die Radioaktivität des Abfalles läßt sich zur Zeit noch nichts genaues sagen. Es gibt noch keine Möglichkeit, die zu erwartende Kontamination oder Radiolyse der Abgase oder Abwässer durch wiederaufgearbeitete Kernbrennstoffe zu beurteilen.

6.1 NH_3 -Gasfallstrecke in der Gießsäule

Die in der Gießsäule vorgelegte Gasfallstrecke muß dauernd mit frischem NH_3 gespeist werden. Die höchstens notwendige Menge läßt sich aus der Abschätzung über den Ammoniakverbrauch bis zur vollständigen Fällung der Lösungstropfen angeben. In Kapitel 5.1.1 wurde aus dem Grad der Vorneutralisation bestimmt, daß pro Liter Gießlösung ca. 8 l NH_3 -Gas verbraucht werden; diese Menge genügt aber zur vollständigen Fällung. In der kurzen Zeit der Falldauer durch die Gasstrecke kann die Reaktion aber nicht vollständig ablaufen; die NH_3 -Zufuhr könnte also noch geringer sein. Das soll in den folgenden Betrachtungen aber nicht berücksichtigt werden, weil die Verteilung der Fällung auf gasförmige und wäßrige NH_3 -Phase nicht abgeschätzt werden kann. Als Richtwert für den NH_3 -Verbrauch der gegebenen Gießanlage mit 3 l/h Durchsatz ergibt sich 24 l/h NH_3 -Gas, bei der beschriebenen Vervierfachung des Durchsatzes in Kapitel 4.1 also 96 l/h.

Die Gießsäule hat im Verhältnis zu der fallenden Tropfenkette ein großes Volumen. Außerdem besteht die Gefahr, daß durch die dicht aufeinanderfolgenden Tropfen Luft durch die NH_3 -Fallstrecke hindurchgezogen wird, wie Luftblasen in der wäßrigen Ammoniakphase zeigen. Man muß also dafür sorgen, daß immer genügend frisches NH_3 -Gas in die Nähe der Tropfenkette und zwischen die Tropfen gelangen kann. So wird die Gefahr vermindert, daß die Tropfen an den einander zugekehrten Oberflächenteilen schlechter vorgehärtet werden. Es entsteht zwar eine Gasbewegung durch die Tropfenkette, sie reicht aber offenbar nicht aus, um die NH_3 -Fallstrecke genügend zu durchwirbeln. Von der Firma NUKEM ist die Gießsäule deshalb mit einer besonderen NH_3 -Einspeisung versehen (Abbildung 35). Durch die gezeigte Anordnung wird erreicht, daß das Gas mit hoher Geschwindigkeit auf die Oberfläche der wäßrigen Ammoniaklösung trifft und durch die entstehenden Wellenbewegungen verwirbelt in der Gießsäule aufsteigt. Trotz dieser Maßnahme ist die notwendige Gasmenge mit $1 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 3 l Gießlösung pro Stunde angegeben worden, also die 40-fache Menge der tatsächlich notwendigen.

Eine Durchwirbelung der Gasfallstrecke durch die beschriebene Methode zu erreichen, hat den Nachteil eines hohen NH_3 -Überschusses, der als Abgas anfällt. Überlegungen, die Durchwirbelung der Gasstrecke nicht alleine durch eigene Strömungsenergie, sondern durch eine zusätzliche Maßnahme zu erreichen, führten zu der in Abbildung 36 dargestellten Umgestaltung. Durch eine Rückführung wird unverbrauchtes NH_3 -Gas über einen Verdichter der Fallstrecke erneut zugeführt und an den Austritten der Ringdüsen eine starke Wirbelbewegung erzeugt. Damit keine Luft von oben in diesen Kreislauf gelangt, muß aber auch hier mit einem NH_3 -Überschuß gearbeitet werden. Für einen Durchsatz von 12 l Gießlösung pro Stunde muß man mit einem Verbrauch von 250 l/h NH_3 -Gas rechnen. Dieser Wert wurde in Versuchen als sicherer Betriebszustand ermittelt. Der Überschuß gegenüber der ursprünglichen Auslegung ist damit aber nur noch weniger als das Dreifache der theoretisch benötigten Menge.

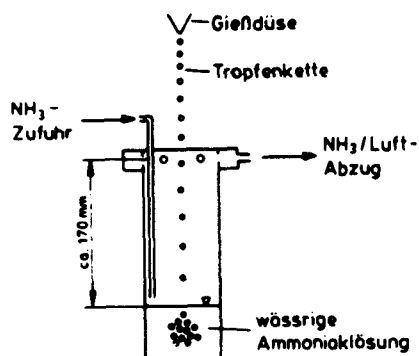


Abb. 35: NH_3 -Gasfallstrecke
nach NUKEM

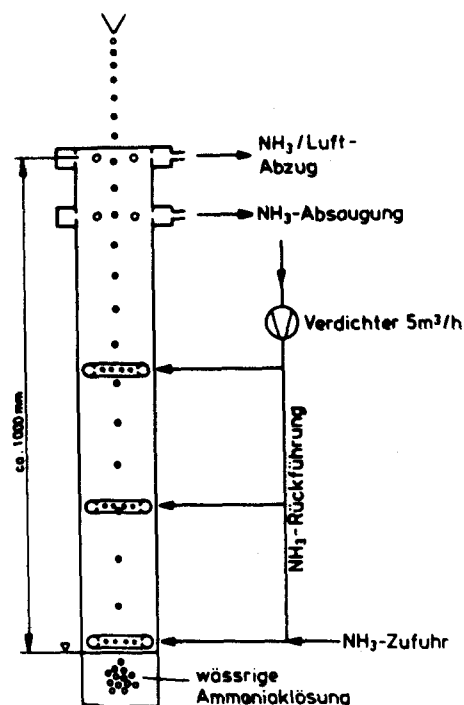


Abb. 36: Gasfallstrecke
mit Umwälzung

Am NH_3 /Luft-Abzug wird das überströmende Gas mit Luft vermischt abgesaugt und dem NH_3 -Wäscher zugeführt. Hier strömt das Gasgemisch durch eine mit Wasser besprühte Raschigring-schüttung und das NH_3 wird herausgewaschen. Dem Wäscher soll soviel Wasser zugeführt werden, daß die gewonnene wässrige Ammoniaklösung mit der Konzentration von 3 - 5 Gew.-% der Gießsäule zugeführt werden kann und damit verbrauchtes Ammoniak ersetzt. Eine entsprechende Menge muß deshalb als Abwasser am Überlauf der Gießsäule abgezogen werden. Ursprünglich war diese Menge mit ca. 10 l/h ausgelegt. Durch Verminderung des zugeführten NH_3 -Gases kann man mit 2,5 l/h auskommen.

Bezogen auf den Durchsatz ist das nur der sechzehnte Teil der ursprünglichen Menge.

Die Fallstrecke der Lösungstropfen ist durch die beschriebenen Maßnahmen von insgesamt ca. 320 mm auf 1150 mm angewachsen. In einer kurzen Untersuchung über die Fallgeschwindigkeiten und

die Aufenthaltsdauer in der NH_3 -Gasstrecke sollen die Auswirkungen auf die Exzentrizität der Kerne erläutert werden. Die Fallgeschwindigkeit der Tropfen nach Ablösung von der Düse läßt sich nach der Beziehung für den vertikal nach unten gerichteten Wurf bestimmen:

$$v = v_0 + a \cdot t$$

v_0 = Austrittsgeschwindigkeit
 a = Beschleunigung
 t = laufende Zeit

Im Falle der widerstandsfreien Betrachtungsweise wird $a = g$ (Erdbeschleunigung). Die Geschwindigkeit wächst linear mit v_0 als Anfangswert. Berücksichtigt man den Widerstand der Luft oder des NH_3 -Gases, so kommt man nach genügend langer Fallstrecke zum Gleichgewicht zwischen Strömungskraft und Massenanziehung; die Geschwindigkeit steigt nicht weiter an. Für den umströmten Körper gilt:

$$m \frac{dv}{dt} = m \cdot g - W$$

m = Masse des Körpers
 W = Widerstandskraft

Mit dem NEWTON'schen Ansatz für die umströmte Kugel

$$W = c_w \frac{\rho_G}{2} v^2 \frac{\pi \cdot d_k^2}{4}$$

ρ_G = Gasdichte
 d_k = Durchmesser
 c_w = Widerstandsbeiwert

und dem Widerstandsbeiwert nach TERADA für $Re < 600$ [16]

$$c_w = \frac{24}{Re} \sqrt{1 + \frac{3}{16} Re}$$

erhält man für das Gleichgewicht der Kräfte mit $dv/dt = 0$

$$a = g - \frac{18 \cdot \eta_G \cdot v}{d_k^2 \cdot \rho_L} \sqrt{1 + \frac{3 \cdot d_k \cdot \rho_G}{16 \cdot \eta_G}} \cdot v$$

η_G = dynamische Zähigkeit des Gases

ρ_L = Dichte der Gießlösung

Als Gleichgewichtsgeschwindigkeit erhält man für $a = 0$ den Wert:

$$v = 10,5 \text{ m/s}$$

Setzt man den Term für die Beschleunigung a in die Geschwindigkeitsgleichung des vertikalen Wurfes ein, so ergibt sich:

$$v = v_0 + g \cdot t - \frac{18 \cdot \eta_G \cdot v \cdot t}{d_k^2 \cdot \rho_L} \sqrt{1 + \frac{3 d_k \cdot \rho_G \cdot v}{16 \cdot \eta_G}}$$

Diese Gleichung läßt sich nicht mehr explizit nach v auflösen. Man muß eine Näherungsmethode benutzen, um mit den Stoffwerten

η_G	=	1749	$\cdot 10^{-7} \text{ g/cm s}$	
ρ_G	=	1,208	$\cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	Luft
d_k	=	0,17	cm	
ρ_L	=	1,2	g/cm^3	Gießlösung
η_G	=	982	$\cdot 10^{-7} \text{ g/cm s}$	
ρ_G	=	0,718	$\cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	NH ₃

zu dem in Abbildung 37 dargestellten Verlauf der Fallgeschwindigkeit zu gelangen. Die beiden eingetragenen Kurven gelten für die beiden Anfangsgeschwindigkeiten:

$$v_0 = 1,06 \text{ m/s} \quad \text{bei 100 Hz Tropffrequenz}$$

$$v_0 = 1,68 \text{ m/s} \quad \text{bei 400 Hz}$$

(s. a. Tabelle 1)

Für die Luft- und Gasfallstrecken sind die Endwerte der Geschwindigkeiten dem Diagramm zu entnehmen. Die Aufenthaltsdauer der Tropfen in den Streckenabschnitten erhält man durch graphische Integration nach der Beziehung:

$$s = \int_{t_1}^{t_2} v \cdot dt = \sum_{t_1}^{t_2} v_m \cdot \Delta t$$

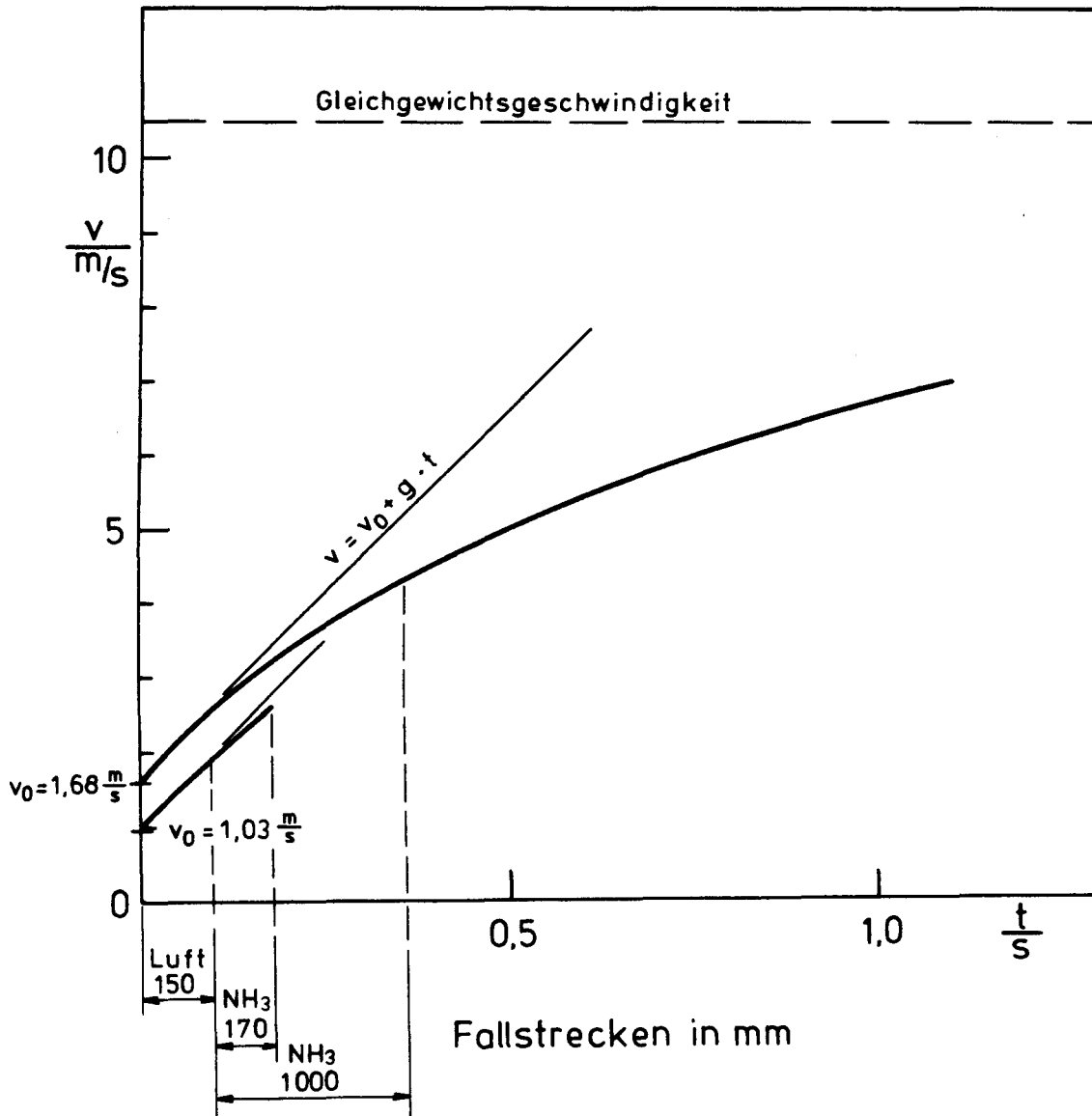


Abb. 37: Fallgeschwindigkeit der Tropfen

v_m = mittlere Geschwindigkeit im Zeitabschnitt Δt

Damit können die für die beiden Tropffrequenzen gegebenen Verhältnisse zusammengefaßt werden:

Tropffrequenz	100 Hz	400 Hz
NH ₃ -Strecke	0,17 m	1,00 m
Endgeschwindigkeit	2,6 m/s	4,15 m/s
Fallzeit in der NH ₃ -Strecke	0,08 s	0,26 s

Tab. 8: Endgeschwindigkeit und Aufenthaltsdauer der Tropfen in der NH₃-Fallstrecke

Die Aufenthaltszeit in der Gasfallstrecke ist für die vorgeschlagene Veränderung also ungefähr dreimal größer als bei der ursprünglichen Auslegung, dafür ist die Aufschlagsgeschwindigkeit aber wesentlich höher. Wie sich die größere Abbremskraft auf die Gelkugeln beim Eintauchen in die wäßrige Ammoniaklösung auswirkt, zeigt Tabelle 9:

Länge d. Fallstrecke mm	Kugeldurchmesser mm	Exzentrizität d max/d min
200	0,748	1,058
1000	0,677	1,050
1800	0,684	1,061

Tab. 9: Auswirkung der Fallstreckenlänge

Die Verlängerung der Gasfallstrecke, die für eine NH₃-Umwälzung notwendig ist, hat also keinen negativen Einfluß auf die Form der Kerne.

6.2 Waschwasser und Isopropanol

Für die weitere Betrachtung der Abfallmengen sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. die Gelkugeln werden gealtert oder 2. nach dem Gießen sofort mit Isopropanol gewaschen. Die Auswirkung dieser Verfahrensweisen auf die Kalzination sind bereits erläutert worden. Als Abwasser bzw. Isopropanolabfall muß mit den folgenden Mengen gerechnet werden:

1. Vor dem Altern muß das Ammoniumnitrat aus den Gelkugeln mit wäßriger Ammoniaklösung ausgewaschen werden. Als minimale Menge muß mit dem Vierfachen der vergossenen Lösung gerechnet werden, um eine ausreichende Nitratverdünnung ($< 0,1 \text{ mol/l}$) in den Gelkugeln zu erreichen. Das Abwasser enthält Nitrat und NH_3 .
2. Die Gelkugeln werden ohne Alterung mit Isopropanol gewaschen. Die notwendige Menge beträgt hier das Vierfache der vergossenen Lösung, um eine genügende Nitratverdünnung zu erreichen.

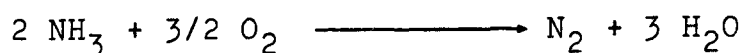
Der Nachteil bei der Behandlung der Gelkugeln ohne Alterung besteht darin, daß zum Waschen reines Isopropanol verwendet werden muß, mindestens aber der letzte Waschgang bei diskontinuierlichem Betrieb. Arbeitet man Isopropanol durch Rektifikation auf, so gelangt man aber nur bis zum azeotropen Gemisch, das 12,2 Gew.-% H_2O enthält. Das Ammoniumnitrat gelangt außerdem in den Sumpf der Rektifizierapparatur. Sicherheitsüberlegungen könnten verlangen, die gesamte nitrathaltige Isopropanolmenge als Abfall zu betrachten und zu verwerfen.

Bei der Behandlung der Gelkugeln mit Alterung ist der größte Teil des Ammoniumnitrates in der wäßrigen Ammoniaklösung enthalten, mit der die Gelkugeln vorgewaschen werden müssen. Nach der Alterung kann außerdem mit azeotropem Isopropanol weitergearbeitet werden, ohne die Wärmebehandlung negativ zu beeinflussen. Der Vorteil dieser Verfahrensweise liegt darin, daß das Isopropanol zu jeweils 98 % in der Rektifikation als azeotropes Gemisch zurück-

gewonnen und erneut verwendet werden kann. Die nitrat-haltige wäßrige Ammoniaklösung und der Rektifikations-rückstand fallen hier als Abfall an.

Die Beseitigung des Ammoniumnitrates wirft wegen der Explosionsgefahr besondere Probleme auf. Die Nitratmenge beträgt je Liter Gießlösung ca. 2 mol = 160 g. Wegen der Ungewißheit über die radioaktive Belastung der Waschflüssigkeiten kann zur Zeit nicht über die Möglichkeit, in Dünnschichtverdampfern eine Nitratzersetzung durchzuführen, diskutiert werden.

Ammoniak in der Gasphase kann mit relativ einfachen Mitteln nach der Reaktionsgleichung



in einer Flamme bei 1100 C bis 1200 C verbrannt werden [17].

Auch bei der NH_3 -Zersetzung kann über die radioaktive Belastung durch die entstehenden Aerosole noch keine Aussage gemacht werden. Es kann aber auf erprobte Techniken der Aerosolabscheidung durch Filter zurückgegriffen werden.

6.3 Wärmebehandlung

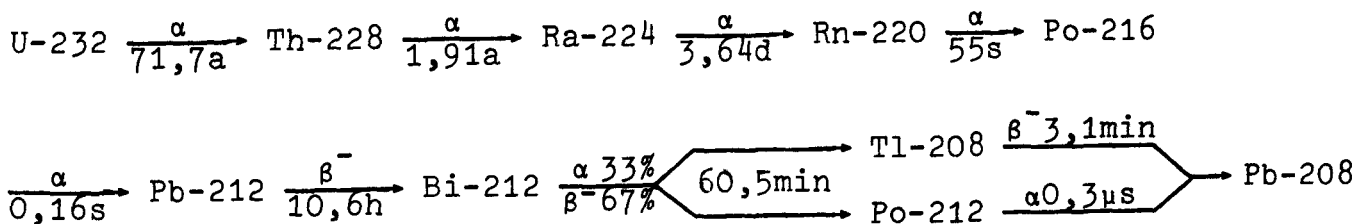
Bei der Trocknung der Gelkugeln verdampft das in ihnen enthaltene Isopropanol/Wassergemisch. Man muß damit rechnen, daß pro Liter Gießlösung etwa 0,8 l Flüssigkeit verdampfen, die niedergeschlagen und aufgefangen werden müssen.

Bei der Kalzination entstehen Zersetzungsprodukte des PVA, deren Einfluß auf die Umgebung nicht näher untersucht werden konnte. Man muß aber davon ausgehen, daß sie aus der Abluft herausgefiltert werden müssen. Beim Betrieb einer Anlage unter Heißzellenbedingungen ist es denkbar, diese Zersetzungsprodukte der obligatorischen Abluftreinigung zuzuführen. Die Absaugung sollte aber vor Ort erfolgen.

Die bei der Kalzination entstehende Abluftmenge könnte durch eine geschlossene Luftführung reduziert werden. Es ist aber dann entweder ein Gebläse, das Temperaturen von ca. 350 C widerstehen kann oder eine Rückkühlung erforderlich. Außerdem müßte die Abscheidung der Zersetzungsprodukte mit einer gesonderten Abgasreinigung im Kreislauf geschehen. Es ist fraglich, ob dieser technische Aufwand sinnvoll ist. Bei der Sinterung der Kerne entsteht, außer einem geringen Anteil von restlichen Zersetzungsprodukten des PVA, ein Feinstaubanteil, der ebenfalls vor Ort abgesaugt werden muß. Diese Verunreinigung kann ebenfalls durch die Abluftfilter der Zelle aufgefangen werden. Die bei Mischoxidkernen notwendige Schutzgas-spülung des Sinterofens kann bei Ar/H₂-Gemisch mit 96/4 % ebenfalls in die Abluft geführt werden, bei H₂-Spülung wird am Ofenausgang abgefackelt.

7. RADIOAKTIVE BELASTUNG DER GIEßLÖSUNG

Eine Gießlösung, aus der in der Refabrikation neue Brennstoffkerne hergestellt werden sollen, enthält eine Isotopenzusammensetzung, die durch die Abbrandverhältnisse des ursprünglichen Brennstoffes bedingt ist. In der Wiederaufarbeitung kann zwar das Uran vom Thorium und den Spaltprodukten getrennt werden, die einzelnen Uranisotope bleiben aber zusammen. Für die Strahlenbelastung der Gießlösung ist die Konzentration des Uranisotops U-232 maßgebend, das über die Zerfallsreihe:



zerfällt und dabei α - und γ -Strahlung freisetzt. Für die Gießlösung selbst ist die γ -Strahlung wegen der geometrischen Verhältnisse (kritisch sichere Behälter) und der hohen Durchdringungsfähigkeit gegenüber der α -Strahlung mit den kurzen Absorbtionswegen und der höheren Energie vernachlässigbar.

Es muß angenommen werden, daß der α -Anteil vollständig in der Gießlösung selbst absorbiert wird und sicher zu einer Schädigung der organischen Bestandteile führt.

Der Strahlenbelastungsanteil der durch die Spaltproduktkontamination der Uranlösung entsteht, kann vernachlässigt werden. Die Radioaktivität beträgt nur noch 10^{-3} Ci/l. Wie noch gezeigt wird, ist die Belastung durch das U-232 um Größenordnungen höher.

Die in der Gießlösung zu erwartende Radioaktivität kann anhand der bisher vorliegenden Daten abgeschätzt werden. Eine Aussage über die Beständigkeit der Gießlösung soll dann durch Experimente gewonnen werden, die mit einer äquivalenten Strahlenbelastung durchgeführt werden sollen.

7.1 Dosisleistung und zu erwartende Strahlenschäden

In Analyseberichten, die für die Wiederaufarbeitung angefertigt wurden, ist für einen Abbrand von 70 % fisa ein Beispiel der Uranisotopenzusammensetzung gegeben.

Uranisotop	Masse g	Gew.-%
232	0,0002	0,415
233	0,0700	14,540
234	0,0065	1,350
235	0,2120	44,030
236	0,1220	25,340
238	0,0690	14,330

Tab. 10: Isotopenzusammensetzung des Urans bei 70 % fisa Abbrand

Bezogen auf den U-233-Gehalt ist also eine Verunreinigung von 3000 ppm U-232 angegeben. Ein Zahlenwert, der nach ARNOLD [2] für eine Gleichgewichtskonzentration nach mehreren Wiederaufarbeitungsschritten allerdings mit 2500 ppm unterschritten wird.

Um eine pessimistische Abschätzung zu treffen, soll mit dem Wert 3000 ppm U-232 bezogen auf U-233 weitergerechnet werden.

In der Literatur [18] wird für den Fall des Radioaktivitätsaufbaus des Folgenuklids (C) ohne primäre Quelle und den Randbedingungen, daß die Anfangskonzentration der Tochterprodukte gleich Null ist, die Lösung der Differentialgleichung mit:

$$N_C = \lambda_A \lambda_B N_{Ao} \left[\frac{e^{-\lambda_A t}}{(\lambda_B - \lambda_A)(\lambda_C - \lambda_A)} + \frac{e^{-\lambda_B t}}{(\lambda_A - \lambda_B)(\lambda_C - \lambda_B)} + \frac{e^{-\lambda_C t}}{(\lambda_A - \lambda_C)(\lambda_B - \lambda_C)} \right]$$

gegeben. Mit der Annahme, daß die Zerfallskonstanten λ_B und λ_A sehr viel kleiner als λ_C sind, kann die Zerfallskonstante λ_C für alle Tochterprodukte annähernd gleich gesetzt und gegenüber λ_B und λ_A vernachlässigt werden.

$$\begin{aligned} \lambda_A &= \lambda_{U-232} = 3,107 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1} \\ \lambda_B &= \lambda_{Th-228} = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \\ \lambda_C &= \lambda_{Töchter} = \begin{array}{l} \text{max. } 2,31 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \\ \text{min. } 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \end{array} \end{aligned}$$

Die Zerfallsgleichung vereinfacht sich damit zu

$$N_C = \lambda_A \lambda_B N_{Ao} \left[\frac{e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}}{(\lambda_B - \lambda_A) \lambda_C} \right]$$

Mit der Definition für die Radioaktivität:

$$A = \lambda \cdot N$$

erhält man:

$$A_C = \frac{\lambda_B \cdot A_{Ao}}{\lambda_B - \lambda_A} [e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}]$$

für die hier vorliegenden Isotopen also die Gleichung:

$$A_{\text{Töchter}} = \frac{\lambda_{\text{Th-228}} A_{\text{U-232}}}{\lambda_{\text{Th-228}} - \lambda_{\text{U-232}}} \left[\exp.(-\lambda_{\text{U-232}} \cdot t) - \exp.(-\lambda_{\text{Th-228}} \cdot t) \right]$$

Die Anfangsradioaktivität ($A_{\text{U-232}}$) läßt sich nach den vorstehenden Angaben über die Konzentration des U-232 in dem Isotopengemisch und mit dem gewünschten Mischoxidverhältnis in der Gießlösung berechnen.

Die Mischoxidverhältnisse für die Gießlösung des Verfahrens sollen bei 120 g Schwermetall pro Liter

$$\text{Th/U} = 9 : 1 \hat{=} 12 \text{ g Spaltstoff/l}$$

$$\text{Th/U} = 4 : 1 \hat{=} 24 \text{ g Spaltstoff/l}$$

betragen. Der angeführten Analyse, die zur Berechnung der Radioaktivität dienen soll, ist für 70 % fima Abbrand eine Aufteilung von $\text{U-235/U-233} = 0,33$ zu entnehmen. Das gilt nur für den ersten Wiederaufarbeitungszyklus und wenn man Mischoxidkerne als Brennstoff/Brutstoff-Kombination annimmt.

Es ist zur Zeit nicht möglich, die tatsächlichen Verhältnisse für die Refabrikation anzugeben. Die Angaben für den Urananteil sind nur als Beispiel zu nehmen und sollen lediglich dazu dienen, eine Vorstellung über die zu erwartenden Verhältnisse zu gewinnen.

Die Konzentration für U-233 in der Gießlösung beträgt also bei dem oben angenommenen U-235/U-233-Verhältnis:

$$\text{Th/U} = 9 : 1 \quad 4 \text{ g U-233/l}$$

$$\text{und bei Th/U} = 4 : 1 \quad 8 \text{ g U-233/l}$$

Mit der Annahme, daß der U-232-Gehalt 3000 ppm bezogen auf das U-233 ist, ergeben sich die Konzentrationen für

$$\text{Th/U} = 9 : 1 \quad 0,012 \text{ g U-232/l}$$

$$\text{und für Th/U} = 4 : 1 \quad 0,024 \text{ g U-232/l}$$

Die Radioaktivität ist der Konzentration proportional, die weitere Berechnung erfolgt deshalb zunächst mit dem höheren Wert.

Aus der Konzentration des U-232 kann man mit Hilfe der Lohschmidt'schen Zahl und dem Molgewicht die Anzahl der Atome bestimmen:

$$N = 6,2 \cdot 10^{19} \quad \text{Atome U-232/l}$$

Die Radioaktivität beträgt dann

$$A_{\text{U-232}} = \lambda_{\text{U-232}} \cdot N_{\text{U-232}} = 1,925 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot 1^{-1}$$

mit $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10}$ Zerfälle je Sekunde gelangte man zu der Radioaktivität:

$$A_{\text{U-232}} = 0,521 \quad \text{Ci/l}$$

Dieser Wert liegt um mindestens drei Größenordnungen über dem, der für die Spaltproduktradioaktivität nach der Wiederaufarbeitung angegeben wurde.

Wenn man wegen der Kurzlebigkeit der Tochterprodukte des Th-228 die freiwerdende α -Energie für alle Elemente bis zum Pb-208 zusammenfaßt, erhält man:

$$E = A_{\text{Töchter}} \cdot 39,69 \quad \text{MeV}$$

Die Dichte der Gießlösung beträgt $1,2 \text{ g/cm}^3$, die Umrechnungen $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, $1 \text{ rad} = 10^2 \text{ erg/g}$; 1 rad entspricht ungefähr 1 r (in wässriger Lösung und Zellgewebe ist dieser Wert mit 0,93 angegeben) [18]. Man erhält die Dosisleistung:

$$D = A_{\text{Töchter}} \cdot 1,905 \cdot 10^{-6} \quad \text{r/h}$$

Setzt man für $A_{\text{Töchter}}$ die Lösung der Radioaktivitätsgleichung ein, so erhält man den Anstieg der Dosisleistung mit der Zeit (Abbildung 38).

Wenn man annimmt, daß nach der Separation des Brennstoffes in der Wiederaufarbeitung durch Transport und notwendige Lagerung max. etwa ein halbes Jahr Wartezeit bis zur Refabrikation verstreichen kann, so ergibt sich eine Dosisleistung in der Gießlösung von:

$$D = 10^4 \quad \text{r/h}$$

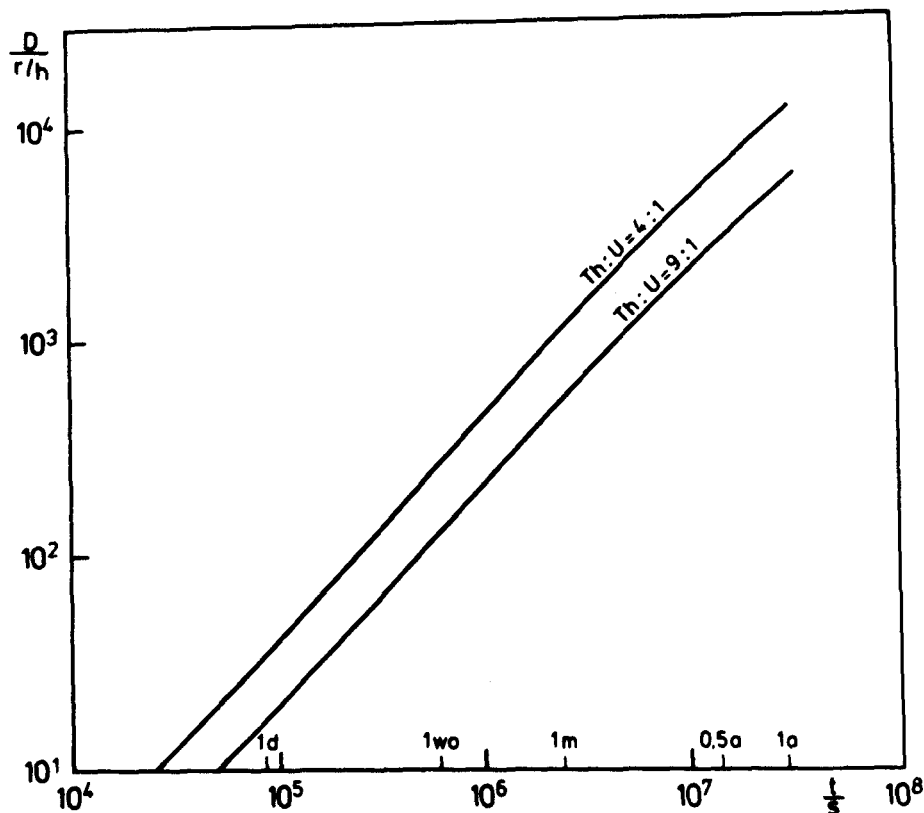


Abb. 38: α -Dosisleistung in Gießlösungen mit verschiedenen
Th : U-Konzentrationen und 3000 ppm U-232/U-233
 $D = f(t)$ nach Separation

Die Strahlenschutzpraxis setzt als Schädigung von Körpergewebe durch α -Strahlung eine RBW gegenüber γ -Strahlung von 10 - 20 an [19]. Für einen Bestrahlungstest mit γ -Strahlung muß die Dosis gegenüber der berechneten also um eine Größenordnung höher sein. Die Verarbeitungszeit der Gießlösung in der Refabrikationsanlage sei zunächst mit ca. 100 Stunden angenommen. Diese Zeit schließt kleinere Betriebsstörungen mit ein. Die Bestrahlungsversuche für die Gießlösung sind deshalb bis zu einer γ -Gesamtdosis von

$$D = 10^7 \text{ r}$$

durchgeführt worden, um einen Hinweis auf die zu erwartende Strahlenschädigung zu erhalten.

Vor der Darstellung der eigenen Ergebnisse soll noch kurz auf die Literatur zur Auswirkung von ionisierender Strahlung auf wäßrige PVA-Lösungen (und andere Polymere) eingegangen werden. SAKURADA und Mitarbeiter [20] schildern die Schädigung von wäßriger PVA-Lösung durch γ -Strahlung im Megaradbereich bei Temperaturen über 50 C. Von einer bestimmten Gesamtdosis an wurde eine Gelierung festgestellt. Im Temperaturbereich unter 50 C bis Raumtemperatur wird von CHAPIRO [21] bei vergleichbaren Strahlenbelastungen aber keine Gelierung beschrieben, sie wird für PVA-Lösungen sogar ausdrücklich verneint. SHINOHARA und Mitarbeiter [22] schildern aber bei Temperaturen unter 50 C wieder eine Gelierungsdosis; sie liegt je nach PVA-Konzentration zwischen $5 \cdot 10^5$ r und $9 \cdot 10^5$ r. Bei weniger als 3 g PVA/l tritt keine Gelierung mehr auf.

Als Zeichen einer Schädigung der wäßrigen PVA-Lösungen wird von allen Autoren ein Viskositätsabfall beschrieben, wahrscheinlich eine Folge der Verminderung der Kettenlänge des PVA-Moleküls. In einer Arbeit von FACCHINI [23] wird der Viskositätsabfall an Uran/Thorium-Gießlösungen beschrieben, die zur Erhöhung der Viskosität an Stelle des PVA Methocel enthalten. Die Strahlenschädigung führt hier zu einem Viskositätsabfall auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes, die Gesamtdosis beträgt 10^5 r. Durch Zusatz von 10 Vol.-% Tetrahydrofurfurylalkohol (THFF) kann dem Viskositätsabfall entgegengewirkt werden. Bei gleicher γ -Gesamtdosis beträgt er nur 10 % des Ausgangswertes.

Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Strahlenschädigung von organischen Substanzen ist von WILSKI [24] aufgeführt. Unter Sauerstoffabschluß sind die Strahlenschäden bei gleicher Gesamtdosis geringer als bei genügender Zufuhr. Bei Bestrahlung unter Sauerstoff ist die Strahlenschädigung für eine bestimmte Gesamtdosis für eine hohe Dosisleistung geringer als bei niedriger. Es wird in der Substanz ein Sauerstoffabschluß simuliert, weil durch Diffusion der Nachschub nicht schnell genug erfolgen kann. Eine hohe Dosisleistung, die nur kurze Zeit auf die Gießlösung

einwirkt, wird also einen geringeren Schaden verursachen, als eine geringe, die über längere Zeit wirken kann.

7.2 Eigene Bestrahlungsversuche

Aus den theoretischen Betrachtungen ist für den speziellen Anwendungsfall, der im NUKEM-Verfahren verwendeten Gießlösungen, keine sichere Voraussage für das Bestrahlungsverhalten zu machen. Es sind deshalb Bestrahlungsversuche mit Gießlösungen verschiedener Zusammensetzung durchgeführt worden.

Pr.Nr.	Zusammensetzung				η_o/cP
1	40 g PVA/l	120 g Th/l			43,7
2	40 g PVA/l	96 g Th/l	24 g U/l		42,5
3	40 g PVA/l	108 g Th/l	12 g U/l		43,3
4	40 g PVA/l	96 g Th/l	24 g U/l	10 Vol.-% THFF	62,3
5	40 g PVA/l	96 g Th/l	24 g U/l	20 Vol.-% THFF	94,5

η_o : Ausgangsviskosität

Tab. 11: Probenzusammensetzung für den Bestrahlungsversuch

Von den Proben wurde jeweils eine der γ -Strahlung im Brennelementabklingbecken eines Forschungsreaktors (FRJ-1) ausgesetzt (B), die andere lediglich im Licht von Leuchtstofflampen (A). In den Abbildungen 39 und 40 ist der Viskositätsverlauf beider Versuchsreihen über der Zeit bzw. der γ -Gesamtdosis aufgetragen.

Die Versuchsergebnisse unbestrahlter Lösungen zeigen, daß die photolytische Zersetzung des PVA bei Anwesenheit von Uran durch den Anteil an THFF ausgeglichen wird, wie es bereits FACCHINI [23] beschrieben hat. Bemerkenswert ist die Viskositätszunahme der reinen Th-Lösung, die erst nach mehreren Tagen einem Endwert zustrebt. Diese Erscheinung ist eine Eigenart von wäßrigen PVA-Lösungen, die durch leichte Erwärmung und Rühren rückgängig gemacht werden kann [25].

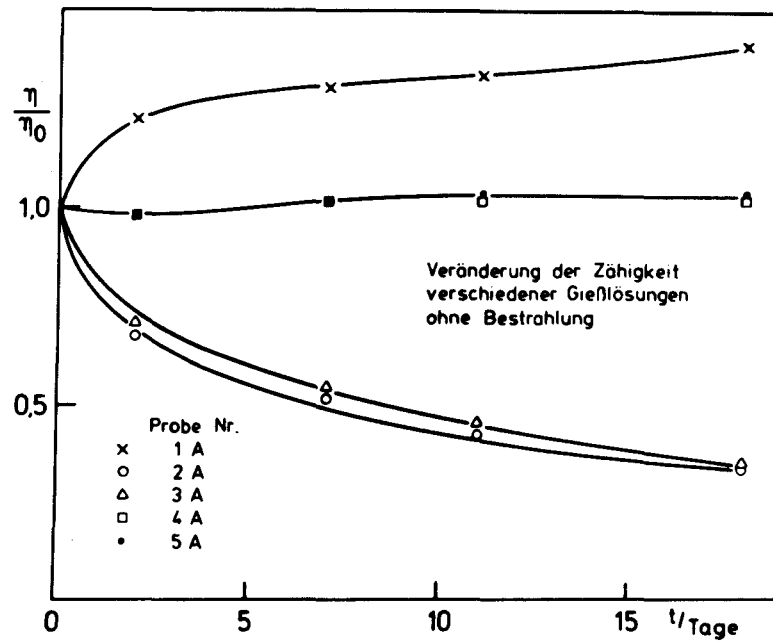


Abb. 39: Viskositätsverlauf der unbestrahlten Gießlösungen

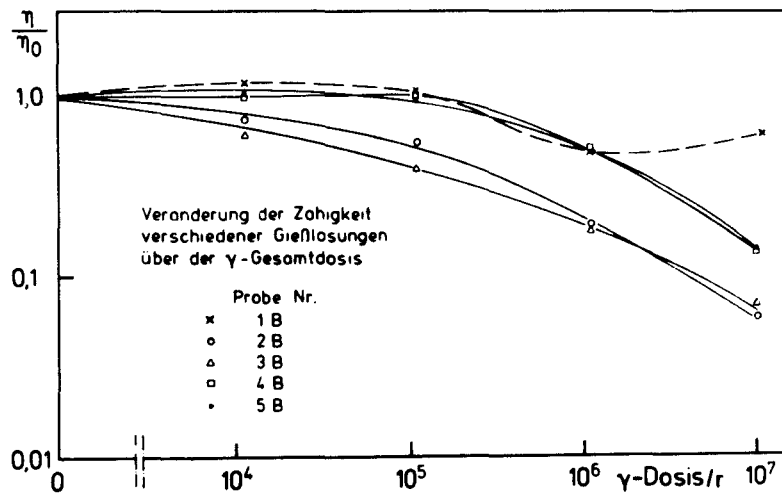


Abb. 40: Viskositätsverlauf der bestrahlten Gießlösungen

Bei den Bestrahlungsproben fiel schon nach geringer γ -Dosis (ca. 10^4 r) bei der Lösung Nr. 2 ein flockiger Niederschlag aus. Mit steigender Gesamtdosis verstärkte sich diese Erscheinung, die bei den anderen Proben nicht auftrat. Bei den Viskositätsmessungen zeigte diese Lösung als einzige außerdem eine Schaumbildung (ab ca. 10^6 r). Der Viskositätsabfall war bei den uranhaltigen Lösungen ohne THFF (2 und 3) besonders stark gegenüber den Proben Nr. 4 und 5; die stabilisierende Wirkung des THFF wurde also bestätigt.

Die Versuche zeigen, daß es wahrscheinlich nicht möglich ist, über eine Zeit von mehr als 10 Stunden - bei einer α -Dosisleistung von 10^4 bis 10^5 r/h - akzeptable Arbeitsbedingungen für die Tropfenerzeugung aufrecht zu erhalten. Selbst bei THFF-stabilisierten Mischoxidlösungen ist der Viskositätsverlust so groß, daß er sich auf den Strömungszustand an der Gießdüse auswirkt. Man könnte versuchen, der Zersetzung des PVA dadurch vorzubeugen, daß man die einzelnen Komponenten der Lösung erst unmittelbar vor dem Gießvorgang kontinuierlich mischt. Es muß die Möglichkeit geprüft werden, mit einem sogenannten statischen Mischer oder mit einem Rührwerk, das unter Luftabschluß arbeitet, diese Forderung zu erfüllen. Es muß auf jeden Fall vermieden werden, Luftblasen in der Lösung bis zur Gießdüse mitzuführen, der Tropfvorgang würde dadurch empfindlich gestört.

7.3 Radiolyse des Wassers in der Gießlösung

Eine weitere Möglichkeit, Strahlenschäden in der Gießlösung zu verursachen, ist durch die mögliche radiolytische Zersetzung des Wassers gegeben. Energiereiche Strahlung regt die Wassermoleküle an und führt zu ihrem Zerfall zu H- und OH-Radikalen oder zur Ionisation, bei der H_2O^+ und e^- als Reaktionsprodukte entstehen [26]. Die weiter ablaufenden Reaktionen der Wasserionen mit den neutralen Wassermolekülen und der Hydroxoniumionen mit den freien Elektronen führt zu den Reaktionsprodukten H_2 , H_2O und H_2O_2 .

Die Menge der Zersetzungsprodukte richtet sich nach der absorbierten Energie. In der Literatur [26] werden sogenannte G-Werte angeführt, die je nach Strahlungsart variieren. Sie geben an, wieviel Moleküle der Radiolyseprodukte je 100 eV absorbiertener Energie erzeugt werden. Für das H₂-Gas sind dies die Werte:

$$g \text{ H}_2 = 0,42 \text{ für } \gamma\text{-Strahlung}$$

$$g \text{ H}_2 = 0,66 \text{ für } \alpha\text{-Strahlung}$$

Für den Versuch, der mit γ -Strahlung durchgeführt wurde, erhält man für einen Wasseranteil der Gießlösung von ca. 80 Gew.-% bei einer Gesamtdosis von 10^7 r ($\approx 10^7 \text{ rad}$) die folgende Menge H₂-Moleküle

$$10^7 \text{ rad} = 10^9 \text{ erg/g}$$

$$\text{für H}_2\text{O} \quad 1 \text{ g} \hat{=} 1 \text{ ml}$$

$$\text{und} \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

die absorbierte Energie

$$E = 6,25 \cdot 10^{20} \text{ eV/ml}$$

$$1 \text{ mol H}_2 \hat{=} 24,4 \text{ l bei (760 Torr, 20 C)}$$

$$1 \text{ mol H}_2 \hat{=} 6,23 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle}$$

Probemenge 170 ml Gießlösung.

Es entsteht unter den genannten Bedingungen ein Wasserstoffvolumen von 14,4 ml in der Probenflasche.

Eine Druckmessung nach der Bestrahlung ergab einen Wert von 83 mm Hg im Gasvolumen der Probenflasche. Mit Hilfe der Gasgleichung und dem gegebenen Gasvolumen von 80 ml kann die erzeugte H₂-Menge errechnet werden.

$$m_{\text{H}_2} = \frac{\Delta p_{\text{H}_2} \cdot V}{R \cdot T}$$

$$m = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$V_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\rho_{H_2}}$$

$$V_{H_2} = 7,9 \text{ ml}$$

Δp_{H_2} : H_2 -Partialdruck

R : 4124,4 Joule/g grd

T : 293 K

ρ_{H_2} : $0,0898 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

Ein Wert, der vergleichbar dem rechnerisch bestimmten ist, vor allem, wenn man bedenkt, daß die Bestrahlungsversuche über ca. 2 Wochen liefen und die Probenflaschen nicht vollkommen gasdicht sein konnten. Außerdem gelten die G-Werte für reines Wasser. Es ist möglich, daß die bei der Radiolyse auftretenden Radikale mit den gelösten Stoffen reagieren.

Der Versuch und die Rechnung haben gezeigt, daß man erst von γ -Gesamtdosen ab 10^7 r mit einer spürbaren Radiolyse des Wassers rechnen muß. Die Gießlösung wird aber wegen der PVA-Zersetzung bereits bei wesentlich geringeren Strahlenbelastungen geschädigt; die radiolytische Wasserzersetzung kann also vernachlässigt werden.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Refabrikation wiederaufgearbeiteter Reaktorbrennstoffe ist es notwendig, die gesamte Herstellung von Brennelementen, wie beim Heißzellenbetrieb, hinter Abschirmung vorzunehmen. In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel eines naßchemischen Verfahrens (NUKEM-Fällungsprozeß) gezeigt, wie erreicht werden kann, daß alle Einzelschritte zur Herstellung der Brennstoffkerne fernbedienbar werden. Für die praktische Anwendung der gezeigten Möglichkeiten sind motorisch oder pneumatisch bewegte

Armaturen notwendig. An kritischen Stellen wie Gießkopf und Übergabe in die einzelnen Verfahrensschritte müssen Manipulatoren vorgesehen werden.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Frage gewidmet, ob eine kontinuierliche Durchführung des Verfahrens möglich ist. Auf diese Weise könnten die Anlagenkapazität und der Zellenraum optimal genutzt werden. Die genauere Untersuchung der Wärmebehandlung zeigt aber, daß durch die lange Aufenthaltszeit in der Kalzination eine kontinuierliche Arbeitsweise nicht durchführbar ist. Durch eine Alterung der Gelkugeln kann die Trocknung und Kalzination zwar wesentlich verkürzt werden, die Kalzinierung der Kerne dauert aber immer noch mehrere Stunden. Die Bruchempfindlichkeit in der Wärmebehandlung kann durch Alterung allerdings reduziert werden. Es ist denkbar, das Verfahren im quasikontinuierlichen Betrieb durch eine wechselseitige Beschickung gleichartiger Anlagenteile zu betreiben. Diese Arbeitsweise hat den Vorzug geringerer Anfälligkeit als der kontinuierliche Betrieb, weil Störungen nicht den ganzen Ablauf, sondern nur einzelne Abschnitte betreffen. Durch die Pufferwirkung der notwendigen Staubbehälter kann so lange weitergearbeitet werden, bis die Fehlerquelle beseitigt ist. Die Forderung nach einfacher und sicherer Verfahrensführung ließe sich außerdem so leichter verwirklichen.

Es ist gelungen, durch Verbesserungen bei der Tropfenerzeugung, eine Durchsatzsteigerung um den vierfachen Wert der ursprünglichen Auslegung zu erreichen. Die Größe der gesamten Anlage wird durch diese Maßnahme nicht wesentlich beeinflusst. Lediglich einzelne Vorratsbehälter für Gießlösung und Waschflüssigkeiten sowie der Sinterschritt müßten größer dimensioniert werden.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) und der Differentialthermoanalyse (DTA) konnten wichtige Erkenntnisse über das Verhalten der Kerne während der Wärmebehandlung gewonnen werden. Die Aufzeichnung der Gewichtsverlustkurve und die qualitativen Angaben über exotherme und endotherme Reaktionen in Abhängigkeit vom Temperaturanstieg zeigten die kritischen Punkte, insbesondere für die Kalzination.

Um die Handhabung der Kerne zu vereinfachen und den apparativen und räumlichen Aufwand für die Kalzination zu vermindern, wurden Versuche unternommen, die Kalzination in einem Wirbelschichtreaktor vorzunehmen. Es konnten die Auslegungsdaten für das Arbeitsrohr und ein verbesserter Temperaturverlauf ermittelt werden.

Die Abfallmengen können im Verhältnis zum Durchsatz teilweise stark gesenkt werden. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die entscheidenden Punkte die Ammoniumnitratmenge und die organische Waschflüssigkeit (Isopropanol) sind. Diese Mengen liegen durch die chemischen Gegebenheiten des Verfahrens fest und können nicht beeinflußt werden. Es wird auf eine Möglichkeit hingewiesen, das verwendete Isopropanol als azeotropes Gemisch (12,2 Gew.-% H_2O) in den Prozeß zurückzuführen. Die notwendige Rektifikationsanlage müßte aber wahrscheinlich, je nach der Aktivität der Waschflüssigkeiten, ebenfalls in einer Zelle installiert werden. Wegen der Explosionsgefahr sind nach der Erfahrung große Schwierigkeiten bei der Genehmigung einer solchen Einrichtung zu erwarten.

Die mögliche Strahlenschädigung der Gießlösung wird ebenfalls untersucht. Aufgrund eigener Bestrahlungstests mit der zu erwartenden Gesamtdosis wird gezeigt, daß eine Viskositätseinbuße, die zur Beeinträchtigung des Gießvorgangs führen würde, schon bei geringer Belastung eintritt. Es kann aber durch geeignete Maßnahmen die Mischung der einzelnen Komponenten erst unmittelbar vor dem Gießvorgang erfolgen und so der Strahlenschädigung entgegengewirkt werden. Für alle Bauteile der Anlage ist die Strahlenbelastung ebenfalls ein wichtiger Gesichtspunkt. Kunststoffe können nur begrenzt und nur an leicht auswechselbaren Positionen eingesetzt werden. Als Dichtung in den Armaturen kann Polyäthylen (PE), das mit Kohlenstoff stabilisiert ist, verwendet werden. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Stellkräfte für die Antriebe wesentlich größer werden, als beim sonst üblichen PTFE, das sich für strahlenexponierte Anlagenteile wegen der Versprödung nicht eignet.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Merz Halbtechnische Versuchsanlage JUPITER
zur Wiederaufarbeitung bestrahlter
HTGR-BE
Beschreibung April 1971
- [2] E. D. Arnold Radiation Hazards of Recycled U-233-
Thorium Fuels
Oak Ridge National Laboratory
- [3] R. G. Wymer Status and Progress Report for
A. L. Lotts Thorium Fuel Cycle Development for
1967 and 1968
ORNL - 4429
- [4] G. Brambilla The SNAM-Process for the Preparation
P. Gerontopulos of Ceramic Nuclear Fuel Micro-
D. Neri spheres:
Laboratory Studies
Energia Nucleare, vol. 17, Nr. 4,
April 1970
- [5] H. Förster Verfahren zur Herstellung von oxi-
K.-G. Hackstein dischen und karbidischen Kernbrenn-
M. Kadner und Brutstoffpartikeln für Hochtem-
peraturreaktoren
Deutschen Patentamt, Offenlegungs-
schrift 2 037 232
- [6] W. V. Ohnesorge Die Bildung von Tropfen an Düsen und
die Auflösung flüssiger Strahlen
Zeitschrift für angewandte Mathematik
und Mechanik, Bd. 16, Heft 6 Dez. 1936
- [7] J. Thelen Experimente zur Erzeugung von Flüssig-
W. Trommsdorf keitstropfen gleicher Größe
H. Wiegand DVL-Bericht Nr. 609, Mai 1967

- [8] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 44, Thorium und Isotope, 8. Auflage
Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße
- [9] T. Tsuchiya Thermal Decomposition Products of
K. Sumi Poly (vinyl Alcohol)
Journal of Polymer Science, Part A-1
Vol. 7, 3151 - 3158 (1969)
- [10] B. Kaesche-Krischer Pyrolyse und Entzündung von Polyvinyl-
H. J. Heinrich alkohol (PVA) I. Pyrolyse im Vakuum
CIT, 32. Jahrg. 1960, Nr. 9, S. 598
- [11] B. Kaesche-Krischer Pyrolyse und Entzündung von Polyvinyl-
H. J. Heinrich alkohol, II. Oxidation und Entzündung
CIT, 32. Jahrg. 1960, Nr. 11, S. 740
- [12] B. Kaesche-Krischer Zur Pyrolyse und Oxidation von Kunst-
stoffen
CIT, 37. Jahrg. 1965, Nr. 9, S. 944
- [13] F. Schytil Verfahrenstechnik in Einzeldarstel-
lungen
Wirbelschichttechnik
Springer Verlag 1961
- [14] E. Zimmer pers. Mitteilung
KFA/ICT
- [15] H. Ringel KFA-Fällungsverfahren
E. Zimmer ICT-Jahresbericht 73/74 KFA Jülich
- [16] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und
Funktionen
Springer Verlag

- [17] K. Tippmer Verfahren und Probleme der Ammoniak-
vernichtung
CIT, 46. Jahrg. 1974, Nr. 15, S. 628
- [18] Th. Jaeger Grundzüge der Strahlenschutztechnik
Springer Verlag 1960
- [19] H. Kiefer Strahlenschutztechnik
R. Maushart Verlag G. Braun, Karlsruhe
- [20] I. Sakurada Studies of High Temperature Irradia-
N. Okada tion of Polymers
H. Abe Annual Report of the Japanese Assoc.
for Radiation Research on Polymers
AEC-tr-6316, Vol. 2, 1960
- [21] A. Chapiro Radiation Chemistry of Polymeric
Systems
- [22] K. Shinohara Radiation Effects on Polymers
A. Amemiya A/CONF 15/P 1346 Japan
M. Matsumoto
- [23] A. G. Facchini The SNAM-Process for the Preparation
of Ceramic Nuclear Fuel Micro-
spheres:
Continuous Production Technique
Energia Nucleare, Vol. 17, Nr. 4,
April 1970
- [24] H. Wilski Das Verhalten von Niederdruck-Poly-
äthylen bei der Einwirkung ionisie-
render Strahlen
Kolloid - Z. u. Z. Polymere 251,
703-709 (1973)

[25] Fa. Hoechst

Werksangabe zu PVA-Verhalten in
wäßriger Lösung

[26] K. Kaindl

E. H. Graul

Strahlenchemie

Verlag Dr. Alfred Hütig, Heidelberg

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. E. Merz dafür, daß er diese Arbeit ermöglichte und unterstützte.

Ich bedanke mich bei Herrn Professor Dr. R. Schulten für sein Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Herrn Dr. E. Zimmer danke ich für die vielen Anregungen und fruchtbaren Diskussionen, die den Fortschritt meiner Arbeit förderten.

Ich danke Herrn H. Langen für seine freundliche Hilfe und wertvolle technische Unterstützung

Meiner Frau und Fräulein G. Banken danke ich für die Geduld, mit der sie die Reinschrift meiner Dissertation anfertigten.

Ich bedanke mich bei allen Angehörigen des Institutes für chemische Technologie der Kernforschungsanlage Jülich, die mir bei der Durchführung von Experimenten geholfen haben.